



Universidad
Carlos III de Madrid
www.uc3m.es

TESIS DOCTORAL

**Diseño y desarrollo de sistemas ligantes ecológicos
para moldeo por inyección de polvos como una
nueva ruta de procesamiento del circón**

Autora:

Carolina Abajo Clemente

Director/es:

**Dra. Antonia Jiménez Morales
Dr. José Manuel Torralba Castelló**

**DEPARTAMENTO DE CIENCIA E INGENIERÍA DE
MATERIALES E INGENIERÍA QUÍMICA**

Leganés, Abril 2016

TESIS DOCTORAL

Diseño y desarrollo de sistemas ligantes ecológicos para moldeo por inyección de polvos como una nueva ruta de procesamiento del circón

Autora: Carolina Abajo Clemente

**Director/es: Antonia Jiménez Morales
José Manuel Torralba Castelló**

Firma del Tribunal Calificador:

Firma

Presidente: Mónica Campos Gómez
Universidad Carlos III de Madrid

Vocal: Pedro Pablo Rodríguez Gutiérrez
Alfa Investigación, Desarrollo e Innovación, A.I.E.

Secretario: José Antonio Sicre Artalejo
Leica Biosystems Eisfeld GmbH

Calificación:

Leganés, 15 de Abril 2016

Esta memoria de tesis cumple los requisitos necesarios para obtener la Mención Internacional en el Título de Doctor que se describen en la normativa de enseñanzas universitarias de doctorado de la Universidad Carlos III de Madrid y que han sido establecidos en el artículo 15 del Real Decreto 99/2011 que establece la Ordenación de las Enseñanzas Universitarias Oficiales (B.O.E nº 35 del 28 de Enero de 2011, Págs. 13909-13926. Dicha memoria de tesis ha sido informada por dos doctores que pertenecen a instituciones de educación superior de Estados miembros de la Unión Europea distintos de España:

Dr. Leandro Bolzoni
Waikato Centre for Advanced Materials
The University of Waikato
Hamilton, New Zealand

Dr. Javier Hidalgo García
Delft University of Technology
Department of Materials Science and Engineering
Delft, Netherlands

A mis padres

A mi familia

A Pablo

Agradecimientos

Esta Tesis Doctoral es el fruto de cuatro años de intenso trabajo. Han sido muchos los momentos de agobio, de agotamiento, de desesperación... y sin embargo, he aprendido que todo ello forma parte de la investigación y ahora que las cosas empiezan a cobrar sentido, me doy cuenta de que el esfuerzo ha merecido la pena.

En este momento crucial de mi vida académica, se hacen presentes en mi recuerdo las personas a las que tengo tanto que agradecer.

En primer lugar, GRACIAS a mis directores de tesis Antonia Jiménez y José Manuel Torralba. Habéis sido la guía perfecta para afrontar este reto, sin vosotros nunca hubiese sido posible. Gracias por confiar en mí, por apoyarme, y por protegerme. Gracias por vuestros consejos, por vuestra ayuda y por vuestra disponibilidad. Gracias, Toñi, por animarme a hacer la Tesis, si no hubiera sido por ti nunca la hubiese comenzado. Gracias por sacar lo mejor de mí, incluso en los momentos de máximo agotamiento. José Manuel, eres el mejor ejemplo de líder. Me has enseñado a apostar por los mayores retos, a superar dificultades y a disfrutar de la investigación. Gracias a los dos por acompañarme y guiarme en esta etapa irreplicable.

Es un orgullo para mí formar parte del GTP, constituye una seña de excelencia y de calidad en el ámbito científico y personal. ¡Me sentiré *Gtepera* siempre! Gracias a las jefas, a Elena por introducirme en este maravilloso mundo de los materiales, a Mónica por cuidarme y a Elisa por ayudarme. Y a ti, Maru, gracias por retrasar tu partida y estar en primera fila en Toledo.

A María, Raquel, Susana y Eva, contar con vosotras me ha ayudado a superar los momentos de dificultad. A Luz, Raquel y Leandro que compartieron conmigo su última etapa de tesis. Raquel, el 10 de marzo me di cuenta de que quería llegar a tener una tesis como la tuya. A los recién llegados, ¡disfrutad, que el tiempo vuela!. A los que compartisteis esta etapa conmigo Nacho, Sophía, Lidia, Arancha, Bea, Mohammad... crecer juntos, contar siempre con vuestra ayuda ha facilitado las cosas. Gracias por el ambiente científico y humano del despacho. Amaya llegarás donde te propongas. Diógenes, Fede, Rober y Eloy, estoy segura de que ya habéis aprendido a jugar al paddle.

Gracias Javi, por enseñarme y orientarme en el mundo PIM, sin tu apoyo hubiese sido imposible empezar esta Tesis.

Gracias Alicia, compañera de batallas en PIM, periodos duros, decisiones críticas que dejaron paso a los buenos momentos, las risas y el apoyo incondicional para siempre.

Sois un ejemplo para mí. Os admiro desde el día que os conocí. Sí vosotras, Elena, Nerea y Rocío, la combinación perfecta de exigencia, superación y calidad, no sólo en el ámbito científico, sino sobre todo en el personal. Gracias por cuidarme y ayudarme. #elmayortesorodelatesissonlasamigas

Me faltan páginas para agradecerte todo lo que has hecho por mí, Paula. Desde el primer día, me has ayudado a ser mejor, a tomarme las cosas con serenidad, a ir pasito a pasito... Siguiendo tus consejos, mira dónde he llegado. Gracias por protegerme y cuidarme. Gracias, amiga.

A ti, Amaia, compartir contigo desde el minuto cero el día a día es lo mejor que me ha pasado en este tiempo, nuestros momentos de locura y risas. Gracias por cuidarme. Nunca podré agradecerte la ayuda y la paciencia que tuviste con *mis* *polímeros*. Muy pronto tendrás la tuya y algún día nos iremos de vacaciones donde la gente guapa.

A quienes me abrieron las puertas de sus laboratorios y me brindaron la oportunidad de realizar estancias en sus centros de investigación, al Dr. Tassilo Moritz, al Prof. Eduardo Sáiz y al Prof. Sylvain Maille. Prof. Christian Olagnon gracias por tu ayuda. Gracias a los que compartieron conmigo el día a día y me ayudaron cuando estaba lejos. A Johannes y Thomas en Dresde; a Lidia, Victoria y Ester en Londres; a Belynda, Carlos, Anna, Erik, Etienne, Liliana y Sylvia en Lyon por acogerme como una más... Pero, sobre todo, gracias a ti, Malgo, por tu ayuda, nos veremos pronto. Gracias, Federico Sket, por tu tiempo.

Gracias Vicky, Santiago, Pedro, Óscar y Unai sois el reflejo del buen trabajo en equipo y de saber superar las dificultades. Ha sido un placer discutir resultados y disfrutar del inigualable ambiente gastronómico.

A todo el Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales e Ingeniería Química. A Luis y a Cristina. Juan Carlos, gracias por protegerme de la *Alta tensión*. Gracias a los chicos de polímeros, entrar en vuestro despacho siempre se convertía en un rato de risas.

A Mariu, gracias por tu inestimable ayuda con los tediosos equipos de MIM. Llamar a la puerta de tu despacho se convertía en la solución a mis problemas.

A mis amigos de siempre, los de aquel maravilloso lugar donde me siento tan feliz, Castilblanco, sí... ¡por fin acabé!

Mi mayor agradecimiento es para mi familia. A mis padres, Ángel y Loli, sé que estáis inmensamente orgullosos de mí. Sin vosotros nunca hubiese llegado hasta aquí. El mérito es vuestro. Me habéis inculcado los valores más sencillos, pero sin duda, los más nobles: trabajo, constancia y humildad y así, poder llegar donde se quiera. Saber el camino era fácil, sólo tenía que seguir y mejorar el de mis hermanos. Vosotros, Ángel y Cristina, sois los responsables de mi espíritu luchador, de mi espíritu de supervivencia y de adaptación. Lo de ser *La Pequeña* tiene su recompensa. A mis tías, Chus y Aurora, por cuidarme y mimarme todo el tiempo. No se me olvidan Alicia y David, los responsables de lo que más quiero en el mundo: David, Marcos y Martina. A vosotros pequeños, sólo os puedo decir una cosa... ¡anda que no os quedan años de estudio! A mis padrinos, Andrés y Rosa por subirme siempre la autoestima.

Pablo, nunca pensé que te agradecería la presión y el alto nivel de exigencia al que pretendías que llegase en esta última etapa. Pero sí, gracias a ti he conseguido culminar esta Tesis. Gracias por tu paciencia y sobre todo por tu ayuda. A tu lado todo es sencillo. Te copiaré las ganas insaciables de triunfar. Eres *Mi Familia*, aprenderemos juntos, creceremos juntos y disfrutaremos de todos los momentos juntos, ¡en cualquier lugar del mundo! #ereslarazonporlaquecadadiameintentosuperar.

Papá, "¡esto se lo ha ganado!"

La paciencia y perseverancia tienen un efecto mágico ante el que las dificultades desaparecen y los obstáculos se desvanecen.

(John Quincy Adams)

Esta tesis doctoral se encuadra en el marco de un proyecto INNPACTO donde se fomenta la colaboración entre el tejido productivo de las empresas y los grupos de investigación y desarrollo.

Ha sido realizada en la Universidad Carlos III de Madrid bajo el amparo del proyecto INNPACTO ECOPIIM IPT-2011-0931-020000 “Desarrollo de procesos competitivos y ecológicos por tecnología de moldeo por inyección de polvos para su utilización en la implementación de nuevas aplicaciones comerciales de silicato de circonio” financiado por el Ministerio de Economía y Competitividad. Los socios de este proyecto han sido las empresas Guzmán Global S.L (Comunidad Valenciana) y Alfa Mim-tech S.L (País Vasco) como proveedor de los polvos de silicato de circonio y fabricante de componentes de manera industrial mediante esta tecnología respectivamente. La empresa Alfa Mim-tech S.L ha liderado el proyecto.

Gracias a las estancias realizadas en centros de investigación de excelencia y reconocido prestigio internacional, se ha podido acceder a equipos y recursos de investigación que refuerzan y complementan el trabajo.

- ✓ **Fraunhofer-Institut für Keramische Technologien und Systeme- IKTS** Shaping Group. (Alemania) - *Desarrollo y optimización de feedstocks.*
- ✓ **Imperial College of London.** CASC-Centre for Advanced Structural Ceramics. (Reino Unido) - *Estudio y optimización de la sinterización*
- ✓ **INSA-Lyon** Institut National des Sciences Appliquées de Lyon. MATEIS - MATÉriaux Ingénierie et Science (Francia) - *Análisis de propiedades mecánicas.*

La organización de reuniones semestrales, seminarios universidad-empresas, Congresos y las mencionadas estancias internacionales, han fomentado la discusión y evaluación conjunta de resultados, lo que indudablemente enriquece el valor científico y técnico del trabajo.

ÍNDICE DE CONTENIDOS

RESUMEN.....	1
ABSTRACT	3
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES.....	5
CAPÍTULO 2. MOTIVACIÓN Y OBJETIVOS	55
CAPÍTULO 3. MATERIALES Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	61
CAPÍTULO 4. ESTUDIO DE ELIMINACIÓN DEL SISTEMA LIGANTE POR DISOLUCIÓN EN AGUA. INFLUENCIA DE LOS PARÁMETROS DEL PROCESO Y DE SU COMPOSICIÓN	103
CAPÍTULO 5. OPTIMIZACIÓN DE LA CARGA DE POLVO DE LOS FEEDSTOCKS EN DESARROLLO	143
CAPÍTULO 6. EFECTO DE LA ETAPA DE MEZCLA EN LA PRODUCCIÓN DE FEEDSTOCKS	175
CAPÍTULO 7. EVALUACIÓN DEL PROCESO PIM UTILIZANDO EL FEEDSTOCK EN DESARROLLO. COMPARACIÓN CON UN LIGANTE Y UN POLVO COMERCIAL	197
CAPÍTULO 8. ESTUDIO DE LA SINTERIZACIÓN DEL CIRCÓN OBTENIDO POR PIM	221
CAPÍTULO 9. CONCLUSIONES.....	255
CONCLUSIONS.....	259
CAPÍTULO 10. LÍNEAS FUTURAS	263
PUBLICACIONES Y COMUNICACIONES A CONGRESO.....	267

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES	5
1.1. SILICATO DE CIRCONIO	7
1.2. MOLDEO POR INYECCIÓN DE POLVOS	10
1.2.1. Descripción del proceso.....	11
1.2.2. Antecedentes, evolución y perspectivas del PIM	16
1.2.3. Etapas del proceso	17
1.2.4. Sistema ligante o <i>binder</i>	23
1.2.5. Desarrollo de <i>feedstocks</i>	27
1.3. REFERENCIAS	33
 CAPÍTULO 2. MOTIVACIÓN Y OBJETIVOS	 55
2.1. MOTIVACIÓN	57
2.1. OBJETIVOS	59
 CAPÍTULO 3. MATERIALES Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	 61
3.1. ESQUEMA GENERAL DEL PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	63
3.2. MATERIALES	65
3.2.1. Polvos	65
3.2.2. Sistema ligante.....	67
3.2.3. Materiales comerciales	69
3.3. TÉCNICAS EXPERIMENTALES Y METODOLOGÍA	70
3.3.1. Preparación y caracterización de los <i>feedstocks</i>	70
3.3.2. Producción de <i>feedstocks</i>	78
3.3.3. Moldeo por inyección	79
3.3.4. Caracterización piezas en verde.....	80
3.3.5. Eliminación del sistema ligante.....	81
3.3.6. Sinterización.....	83

3.4. ESQUEMAS DEL PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL POR CAPÍTULOS DE RESULTADOS	93
3.5. REFERENCIAS.....	99

CAPÍTULO 4. ESTUDIO DE ELIMINACIÓN DEL SISTEMA LIGANTE POR DISOLUCIÓN EN AGUA. INFLUENCIA DE LOS PARÁMETROS DEL PROCESO Y DE SU COMPOSICIÓN 103

4.1. INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES.....	105
4.1.1. Polietilenglicol. Sistemas ligantes solubles en agua	105
4.1.2. Mecanismos de eliminación con disolventes	107
4.1.3. Influencia de los parámetros del proceso y composición del sistema ligante en el <i>debinding</i>	109
4.2. ESTUDIO DE ELIMINACIÓN DEL SISTEMA LIGANTE	111
4.2.1. Influencia de los parámetros del proceso y de la composición del ligante en el <i>debinding</i>	112
4.2.2. Optimización de la composición del ligante en función de los pesos moleculares	116
4.3. CONCLUSIONES PARCIALES.....	131
4.4. REFERENCIAS.....	134

CAPÍTULO 5. EFECTOS DE LA ADICIÓN DE ALEACIÓN MAESTRA EN LA ESTABILIDAD DIMENSIONAL 143

5.1. INTRODUCCIÓN	145
5.2. ESTUDIO DE LA OPTIMIZACIÓN DE LA CARGA.....	151
5.2.1. Reometría de torque	152
5.2.2. Medidas de densidad.....	155
5.2.3. Medidas de densidad.....	156
5.2.4. Método de absorción en aceite.....	157
5.2.5. Análisis de las piezas en verde mediante radiografía.....	160
5.2.6. Evaluación del proceso PIM completo	161

5.3. CONCLUSIONES PARCIALES.....	165
5.4. REFERENCIAS.....	168

CAPÍTULO 6. EFECTO DE LA ETAPA DE MEZCLA EN LA PRODUCCIÓN DE FEEDSTOCKS 175

6.1. INTRODUCCIÓN.....	177
6.2. EFECTO DE LA ETAPA DE MEZCLA EN LA PRODUCCIÓN DE FEEDSTOCKS.....	179
6.2.1. Evaluación de la reometría de torque en función de la carga de polvo	180
6.2.2. Evaluación de la reología capilar en función de la carga de polvo	181
6.2.3. Efecto del <i>shear roll compactor</i> en la preparación de los feedstocks ..	183
6.2.4. Estudio de la inyección de los feedstocks a alta presión	184
6.2.5. Análisis de las piezas en verde mediante radiografía	187
6.2.6. Evaluación de la etapa de eliminación del sistema ligante.....	188
6.2.7. Reajuste de la composición del sistema ligante en función de los pesos moleculares del PEG	189
6.3. CONCLUSIONES PARCIALES.....	192
6.4. REFERENCIAS.....	194

CAPÍTULO 7. EVALUACIÓN DEL PROCESO PIM UTILIZANDO EL FEEDSTOCK EN DESARROLLO. COMPARACIÓN CON UN LIGANTE COMERCIAL Y UN POLVO COMERCIAL 197

7.1. INTRODUCCIÓN.....	199
7.2. EVALUACIÓN DEL PROCESO PIM PARA LA NUEVA FORMULACIÓN DEL SISTEMA LIGANTE PEG-CAB COMPARACIÓN LOS MATERIALES COMERCIALES.....	200
7.2.1. Evaluación de la reometría de torque en función de la carga de polvo	202
7.2.2. Evaluación de la reología capilar en función de la carga de polvo	205
7.2.3. Análisis de las piezas en verde mediante radiografía	207
7.2.4. Eliminación del sistema ligante.....	209
7.2.5. Sinterización de piezas de los tres sistemas	212

7.3. OBTENCIÓN DE UNA PIEZA INDUSTRIAL POR PIM CON EL FEEDSTOCK OPTIMIZADO	213
7.4. CONCLUSIONES PARCIALES.....	214
7.5. REFERENCIAS.....	216

CAPÍTULO 8. ESTUDIO DE LA SINTERIZACIÓN DEL CIRCÓN OBTENIDO POR PIM	221
--	------------

8.1. INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES.....	223
8.1.1. Sinterización de materiales cerámicos	223
8.1.2. Sinterización en estado sólido	224
8.1.3. Sinterización del circón.....	229
8.2. ESTUDIO DE LA SINTERIZACIÓN DEL CIRCÓN OBTENIDO POR PIM	234
8.2.1. Estudios preliminares de los parámetros de sinterización.....	234
8.2.2. Evaluación de la sinterización mediante la densidad y las fases presentes	235
8.2.3. Análisis de la microestructura y tamaño de grano	240
8.2.4. Variación dimensional	244
8.2.5. Evolución de la dureza y tenacidad a fractura.....	244
8.2.6. Propiedades mecánicas para las probetas sinterizadas a 1550°C 8h ...	247
8.3. CONCLUSIONES PARCIALES.....	247
8.4. REFERENCIAS.....	248

CAPÍTULO 9. CONCLUSIONES	253
---------------------------------	------------

9.1. CONCLUSIONES	255
9.2. CONCLUSIONS	259

CAPÍTULO 9. LÍNEAS FUTURAS	263
-----------------------------------	------------

PUBLICACIONES Y CONTRIBUCIONES A CONGRESOS	267
---	------------

RESUMEN

El silicato de circonio o circón (ZrSiO_4) es un material cerámico que presenta unas buenas propiedades termo-físicas que permanecen estables en un amplio rango de temperaturas. Sin embargo, a partir de los métodos de procesamiento tradicionales sus aplicaciones están limitadas. Las principales industrias de aplicación de circón son la industria de refractarios, la industria de fundición y la industria cerámica. En esta última, principalmente se emplea como aditivo, uso en el que no se aprovecha el potencial de sus propiedades.

Este trabajo de investigación propone el estudio de la viabilidad de una nueva ruta de procesamiento de circón mediante el moldeo por inyección de polvos (PIM *powder injection moulding*), en el que se mezclan dichos polvos con un sistema ligante polimérico para moldearlos sin limitación de forma. Esta técnica avanzada de procesamiento permite la obtención de piezas pequeñas, con alta precisión geométrica y con forma muy cercana a la deseada. Y todo ello a bajo coste para grandes volúmenes de producción. Con la combinación de las ventajas que ofrece esta tecnología junto con las propiedades que presenta el circón, se puede ampliar el uso de este material en nuevos sectores industriales y otorgarle un alto valor añadido.

La amplia disponibilidad y el coste asequible que presenta el circón obtenido de arenas minerales hacen atractivo el empleo de polvos de este material, a pesar de que dichos polvos presentan una morfología irregular, desfavorable para esta tecnología por sus limitaciones de flujo. Salvar esta dificultad constituye el uno de los objetivos del presente trabajo. Para alcanzarlo, se diseña y desarrolla el sistema ligante de una manera exhaustiva y satisfactoria.

Actualmente, los sistemas ligantes multicomponentes que se emplean en la industria para ser eliminados en dos etapas se basan, generalmente, en derivados del petróleo, lo que implica el uso de disolventes orgánicos. Estos disolventes son tóxicos, inflamables e incluso cancerígenos. Por ello, se está haciendo un gran esfuerzo en la investigación de sistemas ligantes que tienen una parte soluble en agua.

En este trabajo se propone el uso de Polietilenglicol (PEG) soluble en agua y Acetato Butirato de Celulosa (CAB) como componentes principales del sistema ligante en desarrollo. Del mismo modo, proponemos también el uso de antioxidantes.

La optimización del proceso PIM se lleva a cabo por etapas. Con el fin de evitar la aparición de defectos en la etapa de eliminación con disolventes, se empieza por el estudio de la influencia de los pesos moleculares de los polímeros en dicha etapa. Se caracterizan los *feedstocks* (mezcla de polvo y ligante) mediante las técnicas de reología de torque y capilar entre otras. Después se estudia la etapa de eliminación por disolución. Una vez optimizada la composición del ligante se lleva a cabo el ajuste de la carga óptima de polvo. Para determinar el valor de carga óptima se contrastan diferentes métodos.

Para completar el estudio del sistema en desarrollo (PEG-CAB-ZrSiO₄), se compara el proceso PIM completo empleando materiales comerciales. Se combina el sistema ligante desarrollado y el polvo de circón con un sistema ligante comercial soluble en agua y polvos de alúmina como se indica a continuación.

✓ PEG-CAB-Nabalox®Al₂O₃

✓ Licomont®-ZrSiO₄

Por último, optimizando cada etapa del proceso a partir del *feedstock* desarrollado, se obtienen piezas sinterizadas de circón con un excelente acabado superficial. Tras la caracterización de las piezas sinterizadas, se alcanzan propiedades comparables a las logradas con otras tecnologías avanzadas de procesamiento, con la ventaja que presenta el PIM en cuanto a los costes y la complejidad de formas. Además se ha probado su comportamiento en condiciones industriales y se han obtenido con éxito piezas industriales reales.

ABSTRACT

Zirconium Silicate, commonly known as zircon is a ceramic material (ZrSiO_4) with excellent and stable thermo-physical properties in a wide range of temperatures. Zircon is generally used in refractory field, although the main application for the raw zircon powder used in this work is as an opacifier in the ceramic industry, without taking advantage of some of its remarkable properties. This material could be considered as a potential structural ceramic material, especially, in those fields where an abrupt change of temperature can happen. The processing of structural ceramic is the main limitation in many applications due to its high cost and the difficulty of the technology.

The present research work aims to develop a new processing route for zircon by powder injection moulding (PIM). This technology combines the traditional shape-making capability of the plastic injection moulding and the material flexibility of the powder technology. PIM is a cost effective and competitive manufacturing technology for high volume production of small, complex-shaped and high-performance parts. The combination of zircon powder properties with the advantages of PIM processing is an innovative and interesting way to be able to obtain zircon parts to use them in new industries.

The wide availability and the moderate cost of raw zircon powders obtained from mineral sands are a great advantage to use these powders despite its irregular morphology. This morphology implies a huge effort in feedstock optimization due to the flow behaviour limitation.

Among debinding methods, two-step debinding (solvent followed by thermal degradation of polymers) brings about shorter debinding times and defect free parts. However, normally binder systems are composed by waxes and polyolefins that imply the use of flammable, toxic and not environmentally acceptable solvents. Development of new binders has always been at the most interest of researchers.

The use of new eco-friendly binder system composition mainly based on polyethylene glycol (PEG), as a water soluble polymer, and cellulose acetate butyrate (CAB) is deeply studied. The use of some additives is also considered.

The whole PIM process has been optimized for new feedstock compositions. In order to obtain free defects parts after water immersion, the initial study

analyses the influence of molecular weights of both polymers during solvent debinding stage. Exhaustive feedstocks characterization has been carried out by torque and capillary rheology among other techniques. After the study of binder system composition, the solid loading is optimized through different methods.

In order to compare the behaviour of these feedstocks along the PIM process with the behaviour of the developed feedstock (PEG–CAB–ZrSiO₄), commercial alumina powders and binder system (Nabalox® and Licomont®) have been combined with PEG-CAB binder system composition and ZrSiO₄ respectively.

Finally, surface free defects samples have been obtained by powder injection moulding using the eco-friendly developed feedstock composition of PEG–CAB–ZrSiO₄. Achieved properties are in the same range of the obtained ones by others advanced processing routes for zircon. Furthermore, a small and complex real industrial sample has been successfully processed.

Capítulo 1

Introducción y antecedentes

1.1 SILICATO DE CIRCONIO	7
1.2 MOLDEO POR INYECCIÓN DE POLVOS.....	10
1.2.1 Descripción del proceso.....	11
1.2.2 Antecedentes, evolución y perspectivas del PIM	16
1.2.3 Etapas del proceso.....	17
1.2.4 Sistema ligante o <i>binder</i>	23
1.2.5 Desarrollo de <i>feedstocks</i>	27
1.3 REFERENCIAS	33

Introducción y antecedentes

1.1 SILICATO DE CIRCONIO

El silicato de circonio o circón (ZrSiO_4) es un material cerámico que se puede encontrar en forma natural o sintética. Su principal fuente de obtención son las arenas minerales, a pesar de presentar trazas de impurezas. Se trata de uno de los minerales más abundantes de la corteza terrestre. Los depósitos minerales de mayor importancia se localizan en arenas fluviales y costeras de Australia, Sudáfrica, India, EEUU, Brasil y el Sudeste Asiático. El 40% de estos depósitos son minerales pesados, entre los que se encuentran principalmente el circón (ZrSiO_4), el rutilo (TiO_2) o la ilmenita (FeTiO_3); entre un 30% y un 70% de estos minerales corresponde al circón. La arena de circón se separa del resto de minerales por métodos físicos o magnéticos y se puede adquirir en la industria una amplia gama de granulometrías y grados de pureza [1-5]. Además de su amplia disponibilidad, el circón se caracteriza por ser uno de los materiales con mayor antigüedad encontrado en el planeta, debido a su resistencia mecánica y química al paso del tiempo; es extremadamente resistente al ataque químico y a la abrasión [6].

El interés en el circón radica en sus excelentes y estables propiedades termo-físicas en un amplio rango de temperaturas. El circón tiene una gran estabilidad química, aunque descompone en estado sólido a 1676°C en circona y sílice (1.1) sin presentar ninguna transformación estructural hasta esa temperatura [7]. La temperatura de disociación se ve influenciada por la presencia de impurezas, llegando a descomponerse a 200°C por debajo de la teórica [8, 9]. La principal desventaja de esta disociación se encuentra en el detrimento de las propiedades mecánicas, especialmente a alta temperatura, como se detalla en el Capítulo 8 donde se estudia la etapa de sinterización del circón, etapa crítica de este material debido a su alta capacidad refractaria.



El circón presenta baja conductividad térmica y bajo coeficiente de expansión térmica estable en un amplio rango de temperaturas, lo que deriva en una excelente resistencia al choque térmico. Además no reacciona ni con el medio ni con otros materiales. Por último, las propiedades mecánicas son notables, especialmente a alta temperatura, ya que el circón puro y denso mantiene su resistencia a flexión hasta los 1400°C [10-12]. Debido a sus propiedades, el circón se utiliza comúnmente como material refractario, en la industria del vidrio y de la fundición de metales. Se emplea en moldes de colada de alta precisión, ya que permite obtener un excelente acabado superficial [5]. En la Tabla I-1 se recogen las principales propiedades del circón y otros óxidos cerámicos avanzados que se emplean habitualmente como materiales refractarios [10, 13-20].

Tabla I-1. Propiedades termo-mecánicas de óxidos cerámicos refractarios

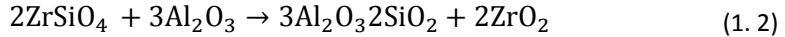
	α Alúmina	Circona	Mullita	Circón
Composición	Al_2O_3	ZrO_2	$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	ZrSiO_4
Punto de fusión (°C)	2050	2600	1830	2200
Densidad ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	3.9	5.6	3.2	4.5
Dureza (GPa)	10-15	8-12	10-16	6-13
Resistencia a flexión (MPa)	210-400	900	200	150-320
Tenacidad a fractura ($\text{MPa} \cdot \text{m}^{-0.5}$)	4	13	2,5	1.7-3.6
Coeficiente expansión térmica ($10^{-6} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$) 20-1400°C	8.1	10.3	4.5	4,0
Conductividad térmica ($\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) 20°C/1400°C	26/4	1/2	6/3	5/3*

*valor obtenido a 1000°C

En la industria el procesamiento del circón no se encuentra ampliamente implementado. Sin embargo, son numerosas las posibles aplicaciones de este cerámico encontradas en publicaciones científicas. Se puede encontrar en aplicaciones electrónicas, debido a su alta estabilidad térmica en contacto directo con el silicio [21] o en filtros en motores diésel, por su excelente resistencia química a alta temperatura [22]. El silicato de circonio es uno de

los mayores compuestos estables químicamente (su energía libre es $G_{1400K}=1489 \text{ KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [23]) por lo que también se utiliza para recubrimientos frente al ataque químico [24]. Su uso en la industria nuclear está cobrando cada vez mayor importancia, ya que en su estructura cristalina se pueden alojar e inmovilizar elementos radioactivos, por lo que se puede utilizar como almacenaje de este tipo de residuos [25-27]; también se utiliza como aditivo retardante del fuego [28] o como material de fricción en frenos [29]. Además, el circón es la principal fuente de obtención del circonio (Zr), mediante procesos químicos a partir del mineral, se puede obtener el circonio y la circona (ZrO_2).

Su mayor aplicación se encuentra como aditivo en la industria cerámica, ya que puede estar presente en forma de refuerzo en materiales compuestos de matriz metálica o cerámica donde se mejoran las propiedades a alta temperatura, la resistencia a la corrosión, dureza o abrasión [30-37]. Son numerosas las investigaciones realizadas en la reacción-sinterización del circón con la alúmina para obtener materiales compuestos basados en mullita-circona según la ecuación (1. 2) [38-41].



Su alto índice de refractariedad permite que sea ampliamente utilizado como opacificante en esmaltes cerámicos. También, se utiliza como producto blanqueante en pinturas y se puede conseguir una gran gama de pigmentos, con colores como el azul, rosa o amarillo dopando el circón con iones de metales de transición o tierras raras [42]. Sus propiedades también permiten que se use en aplicaciones dentales, ya que presenta un aspecto natural en las piezas dentales junto con una buena resistencia [43-45].

Como se indica en la Figura I- 1, las principales aplicaciones del circón se encuentran en la industria cerámica como aditivo, sin aprovechar el gran potencial de sus excelentes y uniformes propiedades en un amplio rango de temperatura.

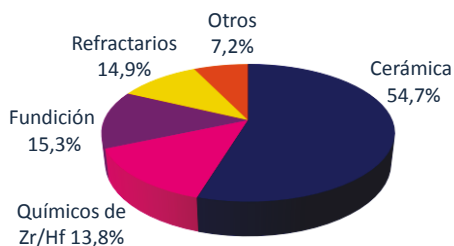


Figura I- 1. Principales industrias para la aplicación del circonio [4]

Se han obtenido muestras de material denso de circonio por diferentes vías de procesamiento: prensado en frío [46, 47], colada [18, 48], prensado en caliente [10], prensado isostático en frío [49], *spark plasma sintering* [50, 51] y sinterización por microondas [52]. Las propiedades del circonio procesado a partir de diferentes métodos se muestran con mayor detalle en el Capítulo 8.

El empleo de nuevos métodos de procesamiento permitiría la implementación del silicato de circonio en nuevas aplicaciones donde se requieran tolerancias estrechas, propiedades a alta temperatura y en ambientes severos; donde se pueda aprovechar su bajo y estable coeficiente de expansión térmica, su resistencia al choque térmico y su excelente resistencia al ataque químico.

1.2 MOLDEO POR INYECCIÓN DE POLVOS

El procesamiento cerámico es el conjunto de operaciones a través de las cuales, a partir de uno o varios polvos de partida, se obtiene una pieza de la forma y estructura deseadas. Muchos de los procesos de conformado comúnmente utilizados en metalurgia, como son los métodos de deformación o de fusión, no son aceptables en cerámica. La selección de un método de conformado para la fabricación de un producto cerámico depende de diversos factores, como son la geometría de la pieza, la cantidad de piezas a producir, la homogeneidad y reproducibilidad de las piezas conformadas. Su implantación industrial exigirá que sea rentable y no contaminante. La etapa más costosa de la fabricación es la de mecanizado del material sinterizado, llegando a ser inviable en algunos casos de materiales frágiles [53]. El moldeado por inyección de polvos es considerado como uno de los métodos más eficientes en el procesamiento de piezas cerámicas a gran escala [53, 54].

1.2.1 Descripción del proceso

El moldeo por inyección de polvos (PIM, *powder injection moulding*), se encuentra dentro de las técnicas de conformado mediante las cuales se obtienen piezas con la forma final deseada o muy cercana a ella (*near net-shape*). Esta técnica se basa en mezclar polvos metálicos o cerámicos con sistemas ligantes orgánicos que permiten moldear piezas complejas. El resultado de la mezcla de los polvos y el sistema ligantes se denomina *feedstock*, un producto homogéneo y con las propiedades reológicas adecuadas para que pueda ser inyectado en un molde con la forma deseada. Las piezas inyectadas compuestas de polvos y ligante, se denominan piezas *en verde*. Estas piezas son sometidas a una etapa de eliminación del ligante, ya sea por métodos químicos, térmicos o una combinación de ambos, conocida como *debinding*. Las piezas obtenidas tras la eliminación del ligante denominadas *en marrón*, normalmente mantienen su forma por la presencia de un bajo porcentaje de polímero. Si el polímero se ha eliminado completamente, se puede mantener la forma gracias a la existencia de fuerzas débiles entre partículas. Finalmente, se consiguen densidades por encima del 96% de la densidad teórica mediante sinterización. En algunas ocasiones se requieren operaciones posteriores para mejorar el aspecto final de las muestras o tratamientos térmicos para adecuar sus propiedades mecánicas.

Mediante el moldeo por inyección de polvos se pueden obtener piezas pequeñas, muy complejas, cercanas a la forma final y con excelente acabado superficial a través de un proceso altamente automatizado. Además, a bajo coste para una gran producción de piezas. Las características más representativas de esta tecnología se resumen a continuación:

- **Complejidad geométrica:** se pueden obtener piezas de geometría compleja sin necesidad de mecanizados posteriores. Adquiere una mayor importancia en el caso de materiales duros y frágiles que no se pueden mecanizar o que el coste del mecanizado es elevado, como es el caso de las cerámicas.
- **Altas prestaciones:** el tamaño de partícula empleado en PIM generalmente es inferior a 20 μm , lo que facilita la obtención de materiales con una densidad muy cercana a la teórica. Además, a

diferencia del presado uniaxial de polvos, en PIM se ejerce una presión isostática, lo que evita gradientes de presiones que deriven en distorsiones de las piezas. La homogeneidad del *feedstock* determina el éxito del proceso, donde se pueden conseguir estrechas tolerancias de hasta un 0,3% o menores.

- **Bajos costes de producción:** grandes volúmenes de producción, normalmente a partir de 5000 piezas anuales, o incluso 500 en el caso de piezas muy complejas, son los que conllevan un ahorro de costes respecto a las rutas de procesamiento convencionales, ya que se ha de realizar una importante inversión inicial en equipamiento y en *feedstocks*, ya sean preparados listos para moldear o para llevar a cabo su desarrollo. El ahorro de costes por pieza se encuentra entre un 50-200%. Por ejemplo, una pieza de un motor varía su precio entre 3.5, 6, y 12 \$ si se ha fabricado por PIM, colada o mecanizado, respectivamente. Una boquilla de un motor puede incrementar su coste en un 60% si se procesa por *welding/brazing*. O una pieza compleja de una impresora que cuesta 1\$ producida por PIM, puede llegar a costar 300\$ si se ha obtenido mediante mecanizado [55-57].
- **Facilidad del proceso:** la tecnología PIM permite un buen control del proceso, gran flexibilidad de una forma altamente automatizada.
- **Versatilidad en el uso de materiales:** El moldeo por inyección de polvos permite procesar gran variedad de materiales metálicos, cerámicos o incluso materiales compuestos de matriz metálica [58] o cerámica [59]. También se emplea como ruta de procesamiento de biomateriales [60]. Existe una gran variedad de materiales procesados por PIM como se recoge en la Tabla I-2. Para el caso de materiales metálicos el proceso se denomina MIM (*metal injection moulding*) y para los cerámicos CIM (*ceramic injection moulding*). Por MIM se procesan principalmente polvos de acero inoxidable y por CIM polvos de alúmina y zircona.

Tabla I-2. Materiales empleados en moldeo por inyección de polvos

MIM		CIM	
Acero inoxidable (316L,17-4PH)	[61, 62]	ZrO ₂	[63]
Ti	[64]	Al ₂ O ₃	[65]
Bronce	[66]	TiO ₂	[67]
Al	[68]	Si ₃ N ₄	[69]
Super aleaciones	[70]	SiC	[71]
Magnéticos blandos	[72]	Ferritas	[73]
Acero de herramientas, Cermets, WC-Co	[74-76]	Piezoeléctrico	[77]

A pesar de todas estas ventajas, esta ruta de procesamiento también presenta algunas limitaciones que impiden su aplicación en ciertas ocasiones, ya sea por tamaño o por los elevados costes por pieza para bajos volúmenes de producción.

La principal limitación de esta ruta de procesamiento se encuentra en el tamaño de las piezas. En la Tabla I- 3 se recogen los datos convencionales de masa y dimensiones de las piezas procesadas por PIM.

Tabla I- 3. Valores convencionales (dimensiones y masa) de las piezas procesadas por PIM

	Típico	Mínimo	Máximo
Dimensión pieza (mm)	-	0.20	150
Espesor pared (mm)	3-9	0.10	25
Diámetro agujeros (mm)	5-10	0.20	-
Peso pieza (g)	5-20	0.02	500

Estas limitaciones resultan de la dificultad en la etapa eliminación del sistema ligante cuando se trata de grandes espesores, ya que se han de desarrollar ciclos térmicos muy lentos, que incluso pueden derivar en la aparición de defectos. A pesar de estas limitaciones, se han llegado a procesar piezas por PIM de hasta 3 Kg y 25 cm de diámetro [78].

El moldeo por inyección de polvos cerámicos es una técnica muy competitiva, incluso exclusiva en algunas ocasiones, mediante la cual se pueden obtener piezas pequeñas y complejas de altas prestaciones. En la Tabla I-4 se recogen algunos aspectos del procesamiento de materiales cerámicos mediante diferentes métodos [20, 79].

Tabla I-4. Comparación del CIM con métodos de procesamiento convencionales y avanzados

	CIM	Presado & sinterizado	Colada		Mecanizado
			slip	robocasting	
Densidad	95-100%	95-100%	95-99%	95-99%	100%
Precisión geométrica	Alta	Baja	Baja	Media	Baja
Mecanizado secundario	No	Sí	Sí	No	-
Complejidad geométrica	Alta	Baja	Baja	Alta	Baja
Espesor paredes	0.1-25mm	> 2mm	> 5mm	≥ 100 μm	> 2mm
Gran volumen de producción	Alto	Medio	Bajo	Alto	Bajo

El CIM es una técnica competitiva frente a las técnicas convencionales implantadas en la industria para materiales cerámicos cuando se desarrolla un gran volumen de producción de piezas complejas, como se puede observar en la Figura I-2, donde se refleja el campo de aplicación de diferentes rutas de procesamiento en función de la complejidad y la cantidad de piezas producidas.

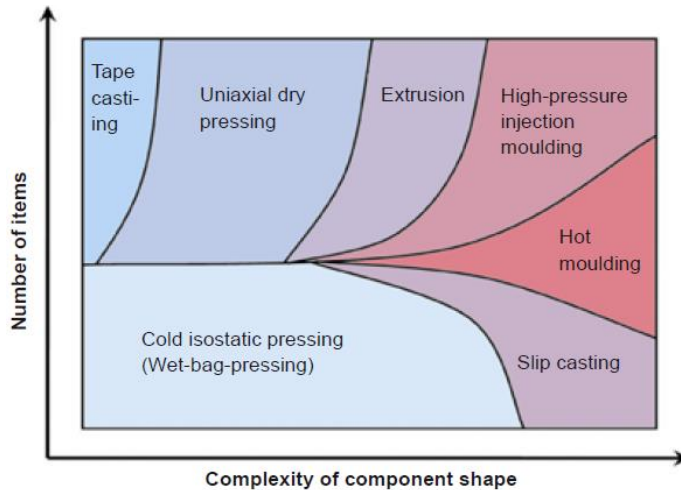


Figura I-2. Campos de aplicación de diferentes rutas de procesamiento [54]

El CIM es incluso competitivo frente una de las más novedosas técnicas de procesamiento *near net shape* como es el caso del *Additive manufacturing* para grandes producciones [80], como se refleja en la Figura I- 3.

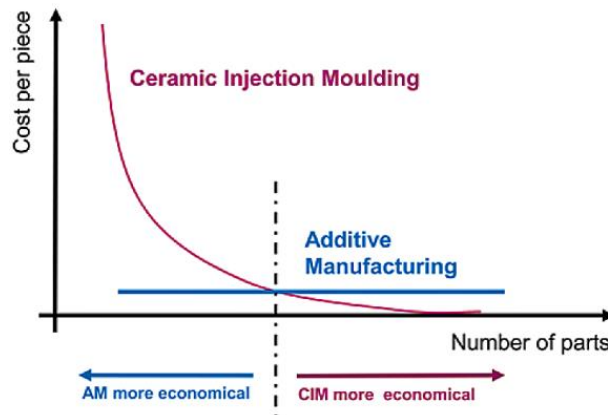


Figura I- 3. Coste por pieza frente al número de piezas procesadas por CIM o AM [80]

La versatilidad en el procesamiento de materiales deriva en su implementación en un amplio rango de sectores de aplicación. Los materiales procesados por CIM se pueden encontrar en la industria automovilística (componentes de válvulas, turbinas, componentes del airbag, engranajes en bombas de combustible, asientos de válvulas, componentes en automóviles de alta gama), en ingeniería (componentes de bombas,

boquillas de precisión, engranajes, guías, rodamientos), en la industria médica y dental (instrumentación, prótesis óseas, ortodoncias, implantes dentales), en la industria química (válvulas, membranas), en la industria de las comunicaciones, eléctrica y electrónica, metalúrgica, petrolífera y joyería (relojes de prestigiosas marcas de lujo, engranajes de precisión). Se encuentran aplicaciones desde la industria ingenieril más avanzada hasta cabezales de impresoras, componentes de cámaras, de teléfonos, de cepillos de dientes eléctricos, incluso en engranajes para la molienda de granos de pimienta [54, 81, 82].

En la actualidad, es posible el desarrollo de piezas más pequeñas mediante micro-PIM [63, 67, 83-85] e incluso la fabricación de pizzas de dos componentes o de *dos colores* mediante bi-inyección [55, 86, 87].

1.2.2 Antecedentes, evolución y perspectivas del PIM

La primera patente donde se mezcla un material refractario con una resina data de 1938. En la década de los 70, hubo un gran desarrollo de componentes para motores térmicos y para la industria aeroespacial fabricados a partir de carburos y nitruros de silicio, estableciéndose las bases para su desarrollo tecnológico. Es entonces cuando comienzan a aparecer numerosas patentes en las que se modifica la composición de los sistemas ligantes y su forma de eliminarlos; en poco tiempo fue aceptado como uno de los métodos de conformado más prometedores [88].

Desde el punto de vista económico, el desarrollo ha sido muy relevante en los últimos veinte años, con el dominio de la industria MIM como se muestra en la Figura I- 4, donde se representan las ventas hasta el año 2012. En el 2017 se estiman en 2600 millones de dólares [89].

Esta industria en la actualidad se desarrolla principalmente en Asia, Europa y América del Norte, como se indica en el gráfico de la Figura I- 4. El empleo en este sector aumentó un 43% entre 2007 y 2012, sin embargo, a pesar de su crecimiento, la industria PIM es relativamente pequeña hoy en día. Es necesario hacer un gran esfuerzo en el desarrollo tecnológico, en la formación de personal, adaptación de equipos y principalmente de marketing para que los ingenieros de diseño conozcan las ventajas que ofrece esta tecnología.

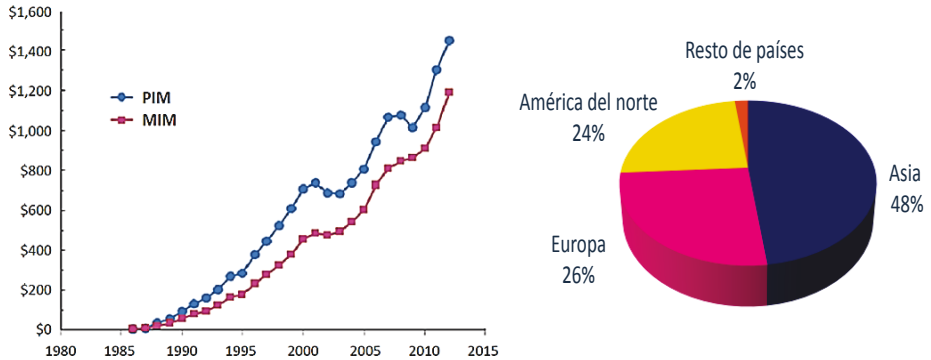


Figura I- 4. Ventas anuales de la industria PIM y MIM y su distribución en el mundo (adaptado de [89])

En el caso de los materiales metálicos, el MIM se encuentra ampliamente instalado en la industria, pero todavía queda un largo camino por recorrer para mejorar su conocimiento. Sin embargo, el CIM presenta un mayor reto en su desarrollo, ya que no sólo existe un conocimiento limitado de su proceso, sino que además existe un desconocimiento general del potencial y las propiedades de las cerámicas técnicas obtenidas por esta tecnología. El 80% de las piezas producidas por PIM son de acero inoxidable, aleaciones base hierro (Fe, Fe-Ni, Fe-Ni-C...) y alúmina.

En décadas anteriores, el usuario final de materiales cerámicos estaba condicionado por la industria cerámica para diseñar y adquirir solo piezas sencillas que podían ser producidas por las técnicas convencionales. Sin embargo, hoy en día se está realizando un gran esfuerzo en investigación en la inyección de cerámicos, a través de la cual se permite una mayor flexibilidad a la hora de diseñar piezas. De este modo, se están diseñando nuevas piezas en material cerámico que están ampliando el campo de aplicación de estos materiales [90, 91].

1.2.3 Etapas del proceso

El desarrollo del moldeo por inyección de polvos (PIM) consta de cuatro etapas principales: mezcla, inyección, eliminación del ligante o *debinding* y sinterización, como se representa en el esquema del proceso de la Figura I-5. El éxito global del proceso depende de la optimización de cada etapa teniendo en cuenta los requerimientos que presentan las etapas posteriores,

por lo que durante la optimización de cada una de ellas se llegará a situaciones de compromiso, seleccionando los parámetros del proceso óptimos para el conjunto no para una etapa en concreto.



Figura I-5. Esquema de las etapas del proceso PIM

1.2.3.1 Mezcla:

La etapa de producción del *feedstock*, consiste en mezclar los polvos con el sistema ligante y los aditivos. El objetivo es obtener un producto homogéneo altamente cargado de polvo. La producción del *feedstock*, se puede realizar de manera discontinua en un reómetro de torque o en una mezcladora de doble pala, o de manera continua en una extrusora de simple o doble husillo o mediante una calandra donde se alcanzan altos esfuerzos de cizalla (*shear roll compactor*). Esta etapa se detalla en el Capítulo 7.

Mediante moldeo por inyección de polvos se pueden inyectar casi todos los materiales, pero los polvos han de cumplir algunos requerimientos como se muestra en la Tabla I- 5. Estas propiedades son las ideales para el desarrollo global del proceso. Sin embargo, presentan algunas desventajas en las siguientes etapas, por ejemplo las partículas esféricas favorecen la fluidez del *feedstock*, pero resulta más complicado mantener la forma de las muestras tras la eliminación del sistema ligante [88, 92-95]. La influencia de las propiedades del polvo en el comportamiento del *feedstock* se detalla en el Capítulo 7.

Tabla I- 5. Propiedades ideales de los polvos para moldeo por inyección

Tamaño de partícula 0.5-20µm
Morfología Esférica o redondeada
Distribución de tamaño de partícula ancha
Sin aglomerados
Con una densidad vibrada por encima del 50% de la teórica
Bajo riesgo de explosión y toxicidad

El sistema ligante debe dotar al *feedstock* de 1) la fluidez necesaria para poder ser moldeado con la forma deseada, 2) de la rigidez de la muestra durante su extracción del molde y 3) la conservación de la forma durante la etapa de eliminación hasta la sinterización [88]. Las propiedades ideales de un sistema ligante se recogen en la Tabla I- 6.

Tabla I- 6. Propiedades ideales del sistema ligante en PIM

Interacción con el polvo	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Buena mojabilidad y adhesión con el polvo ▪ Atracción capilar entre partículas de polvo ▪ Inerte químicamente con respecto al polvo
Buenas propiedades de flujo	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Baja viscosidad a la temperatura de moldeo ▪ Baja influencia de los cambios de temperatura en la viscosidad durante el moldeo ▪ Rigidez para mantener la forma tras el moldeo
Procesamiento	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Temperatura de degradación superior a las empleadas durante la mezcla y la inyección ▪ Alta resistencia ▪ Alta conductividad térmica ▪ Bajo coeficiente de expansión térmica ▪ Medioambientalmente aceptable ▪ Alta disponibilidad en el mercado y bajo coste ▪ Estable durante su almacenamiento ▪ Reutilizable tras varios ciclos de inyección

Eliminación

- Facilidad para su eliminación
 - Multicomponente, con diferentes propiedades para eliminación gradual
 - Bajo porcentaje residual de carbono tras la degradación
 - Los productos de descomposición no deben ser tóxicos ni corrosivos
-

1.2.3.2 Moldeo:

El equipamiento empleado para el moldeo por inyección de polvos es el mismo que se emplea para el moldeo por inyección de polímeros con ligeras modificaciones. Se emplean materiales o recubrimientos con alta resistencia al desgaste y se modifica el diseño del tornillo para favorecer la homogeneización. La forma deseada de la pieza se lleva a cabo mediante inyección ya sea a alta o baja presión, esta etapa es la que diferencia al PIM de otras técnicas como son colada o *robocasting*. Las presiones empleadas en inyección a baja presión se encuentran entre 0.2 - 50 MPa, mientras que en alta presión normalmente se encuentran en el rango comprendido entre 50 - 150 MPa [88]. A pesar de que el coste del equipamiento es menor en inyección a baja presión, se obtiene menor empaquetamiento de polvo, no se pueden evitar defectos mediante el uso de una presión posterior antes de su extracción del molde, los ligantes deben presentar una baja viscosidad y el volumen de producción obtenido es menor. Las temperaturas típicas de inyección se encuentran entre 120 - 200°C.

1.2.3.3 Eliminación del sistema ligante (*debinding*):

El objetivo principal de esta etapa es eliminar el sistema ligante en el menor tiempo posible y manteniendo la forma de la pieza. Se trata de una eliminación prácticamente total del ligante. La forma se mantiene gracias al ligante restante que se eliminará durante la sinterización y si el ligante se ha eliminado completamente durante la eliminación las partículas se van reordenando y aparecen unas fuerzas capilares débiles que las mantienen unidas. Éstas serán mayores a menor tamaño de partícula y el mantenimiento de forma será más favorable en el caso de las partículas irregulares [96]. La etapa de eliminación del sistema ligante es crítica en el desarrollo del proceso. El *debinding* es la etapa más susceptible a la aparición

de defectos. Para evitarlos, se realizan ciclos muy lde eliminación donde se consume la mayor parte del tiempo del proceso, ya que se han de realizar ciclos térmicos muy lentos de eliminación para evitar la aparición de defectos. Altas cargas de polvo en los *feedstocks* minimizan la distorsión de las muestras.

Existen numerosos métodos de *debinding*, térmicos, químicos o una combinación de ambos:

- **Eliminación térmica:**

La eliminación del sistema ligante se desarrolla mediante la acción de calor. Durante el proceso de degradación, la resistencia de las piezas disminuye y pueden actuar fuerzas débiles, como son gradientes térmicos, la gravedad o tensiones residuales de la etapa de moldeo produciendo defectos en el componente. La etapa de eliminación se debe llevar a cabo de forma extremadamente lenta para completar una total eliminación de polímero y evitar que los gases de degradación generen defectos en las piezas. Si se usan ligantes multicomponentes, la eliminación se puede desarrollar de forma gradual, permitiendo mayores cinéticas de eliminación sin distorsionar las piezas [97-100]. La extracción por capilaridad o *wicking* permite una alta velocidad de eliminación inicial, ya que se basa en la extracción del ligante fundido por capilaridad sobre un sustrato absorbente [101-103].

- **Eliminación con disolventes:**

La eliminación con disolventes generalmente se combina con una posterior eliminación térmica. En este caso se emplean sistemas ligantes multicomponentes. En primer lugar se elimina por disolución el componente soluble en el disolvente creando una red de poros interconectada, y a continuación se lleva a cabo la eliminación de los componentes insolubles restantes mediante degradación térmica. De este modo, la cinética de eliminación puede ser mayor, ya que los gases de degradación pueden escapar libremente hacia el exterior a través de los canales creados durante la etapa previa de disolución sin generar defectos en las piezas. Para evitar la aparición de defectos durante la eliminación térmica, se ha de eliminar al menos un 40% de la parte soluble del ligante [104].

La disolución puede llevarse a cabo por inmersión de las piezas en disolventes, por extracción supercrítica (donde el fluido se encuentra a altas presiones y temperaturas por encima de su punto crítico) o por condensación del disolvente en estado vapor, entre otras. Cabe destacar la eliminación catalítica, donde las piezas se calientan en torno a los 120 °C bajo una atmósfera enriquecida en agente catalítico capaz de despolimerizar el ligante basado en poliacetales. A pesar de ser un proceso rápido (en tres horas se crea una red de poros interconectada) y presentar una excelente retención de forma, los agentes catalizadores (ácido nítrico u oxálico) en estado vapor presentan riesgos para la salud. Además, la condensación de ácido nítrico puede generar problemas de corrosión. La cantidad de residuo generado tras la eliminación es mayor que en la eliminación térmica y el equipamiento necesario para el *debinding* es específico lo que encarece los costes [105-107].

La eliminación mediante procesos térmicos es la primera que se desarrolló en PIM, ya que el procedimiento es muy similar al de eliminación de las ceras empleadas en pulvimetalurgia y existe un gran conocimiento de la eliminación controlada de forma térmica [89]. En 1997 la mitad de la industria PIM desarrollaba la eliminación de los ligantes mediante degradación térmica, seguida de un 25% que implementaba la eliminación química. Los ciclos térmicos duraban en torno a las 24 horas y en alguna ocasión se llegaba hasta las 300 horas [88, 92, 108]. En 2013, el empleo de eliminación térmica es ligeramente inferior (43%) y la eliminación por disolución y catalítica va ganando mayor aceptación en la industria, con un 35% y un 21%, respectivamente. Mediante la eliminación por disolución seguida de un tratamiento térmico, se consigue un buen mantenimiento de forma, incluso se mejora la calidad de la superficie de las muestras [109-113]. La inversión y los bajos costes de operación de la eliminación por disolución frente a la eliminación catalítica hacen competitivo este método de *debinding*. El procedimiento de eliminación en dos etapas, disolución seguida de degradación, se encuentra ampliamente detallado en el Capítulo 4.

1.2.3.4 Sinterización:

La etapa final del proceso PIM es la sinterización, donde las piezas alcanzan un alto grado de densificación. La sinterización en materiales cerámicos se encuentra descrita con mayor detalle en el capítulo 8.

1.2.4 Sistema ligante o *Binder*

El desarrollo de los sistemas ligantes es un factor clave en el procesamiento PIM. Por un lado, el sistema ligante es el responsable de aportar al *feedstock* la fluidez necesaria para conducir las partículas de polvo hasta el interior del molde, manteniendo una dispersión homogénea entre ellas durante la etapa de inyección. Por otro, debe dotar de suficiente resistencia a las piezas tras la inyección y debe mantener su forma hasta el final de la etapa de eliminación o inicio de la sinterización. Son muchos los requerimientos que han de cumplir los sistemas ligantes como se ha indicado en la Tabla I- 6.

Los polímeros que más se emplean en industria PIM son los termoplásticos, ya que al aumentar la temperatura funden y al enfriarse solidifican. El material se puede reutilizar, de este modo, las piezas defectuosas en verde y el material sobrante del bebedero se puede inyectar de nuevo para fabricar nuevas piezas reduciendo al máximo las pérdidas de material, lo que resulta en un ahorro en materias primas. En algunos casos una variación en la etapa de moldeo del proceso PIM permite el uso de polímeros termoestables cuando se requiere una elevada resistencia en verde. La limitación que presentan este tipo de polímeros es la irreversibilidad del proceso una vez que ha curado el material, por lo que no se puede reutilizar [114, 115].

En la actualidad, se siguen realizando investigaciones basadas en sistemas ligantes diseñados para su eliminación térmica [116, 117]. Sin embargo, durante 30 años el mercado de los sistemas ligantes ha estado dominado por los sistemas basados en ceras-polímeros. Las ceras permiten desarrollar el *debinding* térmico de forma gradual o eliminar el ligante en dos etapas, como se ha detallado anteriormente.

Principalmente, los sistemas ligantes son multicomponentes, ya sea para llevar a cabo una eliminación térmica gradual empleando polímeros que comiencen su degradación a diferente temperatura o con el fin de realizar

varias etapas de eliminación, primero con disolventes seguida de una etapa de eliminación térmica, en este caso, generalmente se usan diferentes compuestos:

1. Compuesto de bajo peso molecular que mejora la fluidez del sistema y se extrae fácilmente con disolventes.
2. Compuesto denominado *backbone polymer*, el cual es el responsable de dotar a las piezas de suficiente resistencia para mantener su forma hasta la sinterización. Es el componente con mayor temperatura de degradación del sistema, cuando el *debinding* es térmico. Si se trata de una eliminación en dos etapas, ha de ser insoluble en el disolvente empleado en la primera etapa.
3. Aditivos, como surfactantes que mejoran la interacción del polvo y el ligante. Principalmente se trata de estearatos o titanatos, reduciendo la viscosidad y permitiendo mayores contenidos de polvo. O incluso antioxidantes para evitar que los polímeros, especialmente los de bajo peso molecular, retrasen su temperatura de inicio de degradación hasta temperaturas mayores que las del proceso de mezcla e inyección [112, 118].

En la Tabla I-7 se recogen los sistemas ligantes basados en termoplásticos, ceras y aditivos más comunes empleados en PIM.

Tabla I-7. Sistemas ligantes basados en polímeros termoplásticos, ceras y aditivos más comunes empleados en PIM. LDPE/HDPE: Polietileno de baja/alta densidad. SA: ácido esteárico

Polímero termoplástico	Cera	Aditivo	Ref.	
Polietileno (PE)	LDPE	Parafina	SA	[119]
	HDPE	Parafina	SA	[120]
	LDPE/HDPE	Parafina	SA	[121]
	LDPE	Parafina/amida	SA	[92]
	PE	Microcristalina		[122]
Polipropileno (PP)	PE/PP	Parafina	SA	[123]
	PP	Parafina	SA	[124]
Etilvinilacetato (EVA)	EVA	Parafina	SA	[125]
	EVA	Parafina	SA	[126]

El empleo de ceras en los sistemas ligantes implica el uso de disolventes orgánicos para su eliminación, los más comunes son el heptano, el hexano o el isooctano. Estos disolventes son inflamables, tóxicos, cancerígenos y no son medioambientalmente aceptables. Por ello, en 1990 se comenzaron a desarrollar ligantes basados en polímeros solubles en agua como pueden ser el polietilenglicol, polivinilalcohol o el polietiloxazolina [127] entre otros. Simultáneamente, se desarrollaron los sistemas ligantes basados en poliacetales diseñados para su eliminación catalítica. Ambos ligantes fueron altamente aceptados en la industria. Son múltiples los sistemas ligantes solubles en agua que se pueden adquirir comercialmente, PolyMIM®, AquaMIM®, Licomont® and Inmafeed®. El sistema ligante principal basado en poliacetales es el Catamold®.

El polietilenglicol (PEG) es el principal polímero de los sistemas ligantes solubles en agua. Se puede encontrar un extenso número de trabajos en los que se desarrolla la primera etapa de eliminación del PEG por disolución en agua. El principal polímero *backbone* que forma parte del sistema ligante junto con el PEG es el PMMA, aunque también puede estar mezclado con otros polímeros como se recoge en la Tabla I- 8.

Tabla I- 8. Sistemas ligantes multicomponentes solubles en agua basados en PEG.

PMMA: polimetilmetacrilato, SA: ácido esteárico, PVB: polibutiral, HDPE: polietileno de alta densidad, PEBA: poliéter bloque amida, PE: Polietileno, PEcera: cera de polietileno

Sistemas ligantes multicomponentes			Ref.
PEG	PMMA	SA	[67, 111, 128-132]
PEG	PMMA/PVB	SA	[62]
PEG	HDPE/PVB	SA	[133]
PEG	Acetal m-450	SA	[134]
PEG	PEBA	SA	[135]
PEG	PE	SA	[81]
PEG	PEcera	SA	[136]

Existe un tipo de ligantes basados en geles que se basan en polisacáridos como pueden ser los derivados de la celulosa [137] o agar, ampliamente utilizado [138-140], que interactúan con moléculas de agua mediante puentes de hidrógeno formando una red tridimensional. Las piezas en verde son flexibles y gomosas hasta la eliminación del agua. El agua sublima tras un ciclo de secado y el resto de polímero se elimina por degradación térmica. La principal ventaja de este tipo de polímeros es que reduce el empleo de la parte orgánica pero su uso es limitado para moldeo por inyección de polvos a baja presión.

Existen ligantes basados en hidrocarburos aromáticos como son el naftaleno, antraceno o pireno. La ventaja de emplear este tipo de polímeros es su bajo punto de fusión y pueden ser eliminados completamente si dejar residuos por sublimación a baja presión y temperatura. Sin embargo, por su bajo peso molecular es necesario combinarlos con otros polímeros que se han de degradar térmicamente, además algunos compuestos son considerados cancerígenos [141, 142].

Recientemente, existe un creciente número de investigaciones basadas en el empleo de polímeros naturales, una alternativa al uso de los polímeros derivados del petróleo, entre los que se encuentran polisacáridos como la celulosa y el almidón y sus derivados. Generalmente son polímeros de cadena larga derivados de fuentes naturales como puede ser el acetato de celulosa (CA), acetato propionato de celulosa (CAP) o el acetato butirato de celulosa (CAB). También se está investigando en el empleo del caucho natural. O el empleo de aceites y ceras naturales. En la Tabla I- 9 se recogen algunos de los sistemas ligantes en los que se puede encontrar algún polímero natural.

Tabla I- 9. Sistemas ligantes basados en polímeros naturales. LLDPE: polietileno lineal de baja densidad, SA: ácido esteárico, PE: Polietileno, PP: Polipropileno, EVA: etilvinilacetato, PEG: polietilenglicol

Sistemas ligantes basados en polímeros naturales			Ref.
Almidón/LLDPE	Glicerol	Ácido cítrico/SA	[143]
Almidón de arroz/PE	Cera Parafina	SA	[144]
Almidón de yuca/PE	Cera Parafina	SA	[144]
Caucho natural	Cera parafina		[116]
PP/PE	Cera Carnauba	SA	[145]
PE/EVA	Cera Carnauba	SA	[145]
PEG	Cera Carnauba /Parafina	SA	[146]
PE	Aceite de palma		[147]
LDPE	Aceite de palma		[148]
PMMA/CAB	PEG		[149]
CAB	PEG/Glicerina		[150]
CAB	PEG		[151]

En la actualidad, la industria PIM está centrada en profundizar en mejorar los procesos y en el procesamiento de nuevos materiales para nuevas aplicaciones. Las pequeñas y medianas empresas son las que dominan el mercado PIM y la introducción de nuevos sistemas ligantes en la industria se ve impedida por la inmovilización al cambio, sin embargo el desarrollo de nuevos sistemas ligantes es uno de los mayores campos de investigación del PIM.

1.2.5 Desarrollo de *feedstocks*

Los *feedstocks* se pueden adquirir preparados para el moldeo o se pueden preparar en la propia industria con un menor coste y una mayor flexibilidad en la producción. Los *feedstocks* son el resultado de la mezcla de polvo con el sistema ligante y deben satisfacer las exigencias del procesamiento mediante moldeo por inyección de polvo. En el comportamiento del *feedstock* influyen tanto las propiedades de los polvos como las de los sistemas ligantes, lo que hace que entren en juego gran cantidad de parámetros a optimizar, siempre

teniendo en cuenta el éxito global del proceso. Según R. German “*el diseño de feedstocks puede ser una de las mayores frustraciones para los especialistas que trabajan en PIM*” [152]. Se ha de realizar un gran esfuerzo para la optimización de *feedstocks*, por lo que existen investigaciones enmarcadas en el campo de la simulación que ayudan a limitar el número de experimentos para su optimización [153].

Principalmente, los *feedstocks* deben ser productos homogéneos, con la mayor carga de polvo posible y con la fluidez necesaria para la inyección que permitan desarrollar con éxito cada etapa del proceso.

1.2.5.1 Producto homogéneo con carga óptima

La homogeneidad del sistema es fundamental para evitar defectos durante la eliminación del sistema ligantes y tras la sinterización de las piezas. El estudio de la homogeneidad del *feedstock* es fundamental en su desarrollo, por lo que generalmente la mayoría de los estudios comienzan con dicho estudio [125, 154, 155].

La optimización de la carga es imprescindible para obtener los resultados óptimos tras el proceso de moldeo por inyección de polvos. Se ha de optimizar la carga, para encontrar el equilibrio entre la mayor carga de polvo posible y la fluidez adecuada, todo ello evitando los posibles defectos que puedan ocurrir por un exceso o déficit de carga [156].

La homogeneidad y la carga óptima se encuentran explicadas con mayor detalle en los Capítulos 5 y 6.

1.2.5.2 Fluidez adecuada para la inyección

Durante la etapa de inyección, el *feedstock* es sometido a intensas deformaciones a través de los canales de inyección y a la entrada del molde.

La reología es la ciencia que estudia la deformación y el flujo de la materia sometida a un esfuerzo externo. El estudio de la reología ayuda a predecir el comportamiento del *feedstock* durante la inyección y evaluar si es adecuado o debe ajustarse la composición para lograr las características apropiadas. La evaluación reológica del *feedstock* se basa en el estudio de la viscosidad del fluido y de la dependencia de ésta en función de diferentes parámetros.

El concepto de viscosidad surgió cuando Newton postuló la siguiente hipótesis: "La resistencia que aparece como consecuencia de la dificultad que tienen para deslizarse las distintas capas de un líquido es proporcional a la velocidad con la que dichas capas del líquido se separan unas de otras". De este modo, se establece la proporcionalidad existente entre el esfuerzo por unidad de área (τ), necesario para producir un gradiente de velocidades en un fluido el cual se denomina velocidad de cizalla ($\dot{\gamma}$), siendo la constante de proporcionalidad un factor que describe "la capacidad de deslizamiento de un fluido", es decir, la viscosidad (η), ecuación (1.3).

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \quad (1.3)$$

Donde τ es el esfuerzo de cizalla en [Pa], la velocidad de cizalla $\dot{\gamma}$ en [s^{-1}] y la viscosidad η en [Pa·s].

La hipótesis propuesta por Newton se suele representar con un esquema como el de la Figura I-6, en el que se muestra dos planos de superficie A, separados por una distancia L, estando una de ellas sometida a una fuerza F que le provoca una velocidad V.

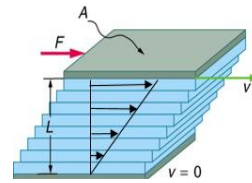


Figura I-6. Esquema de la definición de viscosidad propuesta por Newton

En el proceso PIM, la viscosidad de los *feedstocks* se ve influenciada básicamente por la temperatura, presión, propiedades del *feedstock* y por la velocidad de cizalla [157]. A continuación se comentan algunos aspectos vinculados con estas variables:

▪ Temperatura

El estudio de la influencia de la temperatura en la viscosidad es muy relevante en PIM. Por un lado, un aumento de temperatura, favorece la movilidad de las moléculas de los polímeros del sistema ligante permitiendo que éste fluya con más facilidad. Por otro, durante la inyección, el *feedstock* puede sufrir cambios bruscos de temperatura al pasar por la boquilla o los canales de inyección, si la dependencia de la viscosidad con la temperatura es muy elevada, una variación brusca en la viscosidad puede provocar defectos en las piezas. La energía de activación (E_a) es un buen indicador de

esta dependencia de la viscosidad con la temperatura, este valor se puede obtener con facilidad, ya que la relación entre la viscosidad y la temperatura es de tipo Arrhenius cuando la temperatura se encuentra por encima de la de fusión, como se indica en la ecuación 1.4 [158].

$$\eta(T) = \eta_0 \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (1.4)$$

Donde η_0 es la viscosidad a la temperatura de referencia, E_a es la energía de activación y R la constante de los gases ideales.

▪ Presión

La viscosidad de los fluidos se incrementa exponencialmente al aplicar una presión isotrópica. En el caso en el que existan solo polímeros, la teoría del *volumen libre* puede justificar las variaciones de viscosidad con la presión, puesto que al aumentar la presión, el volumen libre disminuye dificultando la movilidad de las moléculas [159]. Sin embargo, en el proceso PIM la presión no es factor influyente en la variación de la viscosidad, ya que los *feedstocks* tienen un gran porcentaje en volumen del polvo. La variación de la viscosidad con la presión suele despreciarse, sin embargo existen algunos estudios donde se considera su efecto con el fin de simular fielmente el comportamiento de flujo [160, 161].

▪ Propiedades del *feedstock*

Las propiedades de los polímeros que componen el sistema ligante son condicionantes en el comportamiento reológico del *feedstock*. La viscosidad se ve afectada incluso por las variaciones en el peso molecular o ramificaciones que presenten [162]. Se recomienda que los sistemas ligantes tengan baja viscosidad, entre 1-10 Pa·s, ya que ésta aumenta considerablemente con la carga de polvo, alcanzando la rigidez cuando se supera el valor de carga crítica, haciendo imposible su procesamiento. Sin embargo, es necesario tener en cuenta, que si la viscosidad es muy baja, el ligante puede que no sea capaz de mantener una dispersión homogénea de las partículas de polvo en el *feedstock* y durante la inyección podría llegar a separarse el polvo del ligante dando lugar a la aparición de defectos [163]. El tamaño de partícula, su distribución y la morfología influyen notablemente

en la viscosidad de la mezcla [94, 164, 165], aunque el sistema ligante tiene mayor influencia en la reología que el de las propiedades del polvo[145]. Por último, un *feedstock* homogéneo presenta menor viscosidad y mayor estabilidad de flujo [166, 167].

▪ Velocidad de cizalla

Durante la etapa de inyección, el *feedstock* se ve sometido a velocidades de cizalla en el rango entre 10^2 y 10^5 s^{-1} . En este rango, los valores de viscosidad no deben superar los 1000 Pa-s, valor a partir del cual empiezan a aparecer problemas relacionados con procesos de inyección deficientes. En la Figura I-7, se representan los comportamientos básicos de viscosidad en función de la velocidad de cizalla.

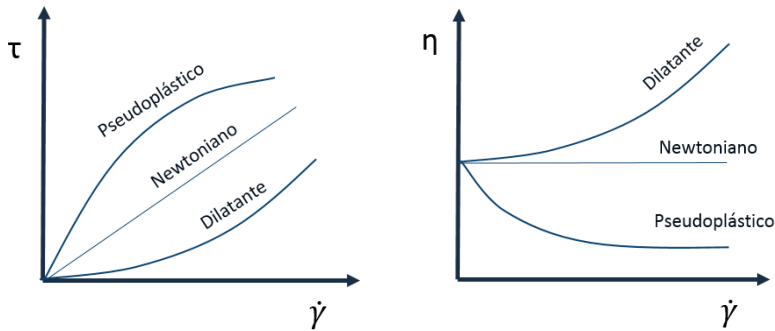


Figura I-7. Tipos de comportamiento reológico en función de la velocidad de cizalla considerando el esfuerzo de cizalla y la viscosidad

Los fluidos en los que el esfuerzo de cizalla varía linealmente con la velocidad de cizalla y su viscosidad es independiente de ésta, se denominan fluidos newtonianos. Sin embargo, el comportamiento de los fluidos generalmente es más complejo. Existen multitud de modelos matemáticos que tratan de predecir el comportamiento del flujo en función de la velocidad de cizalla, el de Cross [168], Carreau-Yasuda [169], Sisko [170], Bingham [171], Herschel-bulkey [172], Casson [173], entre otros. En un estudio reciente, se propone un modelo reológico en el que se relacionan simultáneamente la velocidad de cizalla, la temperatura, la carga de polvo y el tamaño de partícula, a través de múltiples ensayos realizados en un reómetro capilar [174] .

Desde el punto de vista del proceso PIM es beneficioso que los fluidos disminuyan proporcionalmente la viscosidad al aumentar la velocidad de

cizalla, es decir, que presenten un comportamiento denominado pseudoplástico. Siendo desaconsejables los dilatantes, ya que se provocará un aumento de viscosidad durante la inyección, que podría resultar en la separación polvo-ligante haciendo imposible su procesamiento.

El modelo de la ley de potencias de Ostwald-de-Waele [175] permite evaluar la sensibilidad del *feedstock* frente a la velocidad de cizalla (1.5).

$$\tau = k\dot{\gamma}^n \quad (1.5)$$

Donde τ es el esfuerzo de cizalla, $\dot{\gamma}$ la velocidad de cizalla, k es el índice de consistencia del fluido y n el índice de flujo.

Para valores $n > 1$ el material presenta un comportamiento dilatante, $n = 1$ newtoniano y $n < 1$ pseudoplástico, adquiriendo mayor carácter pseudoplástico cuanto más se aleje de la unidad.

El reómetro capilar es el equipo que mejor reproduce las condiciones de la inyección en PIM. Básicamente consiste en una cámara calefactada donde se funde el *feedstock* y un pistón que se desplaza verticalmente a velocidad controlada. El pistón hace fluir el *feedstock* a través de un capilar de diámetro y longitud conocidos, registrándose la presión que se genera a la entrada del capilar. El esfuerzo de cizalla se puede determinar conociendo la fuerza que ejerce el pistón registrada por el transductor de presión multiplicada por el área del capilar. Y la velocidad de cizalla se puede calcular en función de la velocidad lineal a la que avanza el pistón durante el ensayo. Al desconocerse la naturaleza de los fluidos, se asume que son newtonianos en los cálculos. En este caso se obtendrán valores “aparentes” que deben ser corregidos posteriormente.

La corrección de Bagley tiene en cuenta la sobrepresión generada a la entrada del capilar debida a cambio brusco de sección entre la cámara y el capilar [176] y la de Weissenberg-Rabinowitsch [177, 178] tiene en cuenta el perfil de velocidades de avance de flujo en fluidos no newtonianos se aleja de la parábola perfecta descrita por el flujo laminar considerado en fluidos newtonianos.

Teniendo en cuenta que el valor del esfuerzo de cizalla real es menor y el de la velocidad de cizalla real es mayor que los valores aparentes, la viscosidad real de un material siempre va a ser inferior al valor de viscosidad aparente que se ha calculado, de tal forma que si lo que se quiere estudiar es si la viscosidad de una mezcla está por debajo de un valor no es necesario aplicar las correcciones, porque si los valores aparentes de viscosidad lo están, los valores de viscosidad reales cumplirán ese requerimiento.

1.3 REFERENCIAS

1. G. Jones and V. O'Brien, *Aspects of resource estimation for mineral sands deposits*. Applied Earth Science (Trans. Inst. Min. Metall. B), 2014. 123(2): pp. 86-94 <http://dx.doi.org/10.1179/1743275814Y.0000000048>
2. G. Jones, *Mineral sands: An overview of the industry*. Iluka Resources Limited., 2009. pp. 1-26
3. C. Skidmore, *Zirconium and Hafnium*. Mining Journal Report, Melbourne, 2005. pp. 1-16
4. Zircon industry association <http://www.zircon-association.org/> (2015)
5. F. Pirkle and D. Podmeyer, *Zircon: origin and uses*. Transactions, 1993. 292: pp. 1-20
6. J. W. Valley, A. J. Cavosie, T. Ushikubo, D. A. Reinhard, D. F. Lawrence, D. J. Larson, P. H. Clifton, T. F. Kelly, S. A. Wilde, D. E. Moser and M. J. Spicuzza, *Hadean age for a post-magma-ocean zircon confirmed by atom-probe tomography*. Nature Geosci, 2014. 7(3): pp. 219-223 <http://dx.doi.org/10.1038/ngeo2075>
7. A. Kaiser, M. Lobert and R. Telle, *Thermal stability of zircon (ZrSiO₄)*. Journal of the European Ceramic Society, 2008. 28(11): pp. 2199-2211 <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.12.040>
8. K.-B. Lee, *Effect of SiO₂, Al₂O₃, and Clay Additions on the Sintering Characteristics of Zircon*. Korean Journal of Materials Research, 2008. 18(7): pp. 352-356 <http://dx.doi.org/10.3740/mrsk.2008.18.7.352>
9. P. Pena and S. Aza, *The zircon thermal behaviour: effect of impurities*. Journal of Materials Science, 1984. 19(1): pp. 135-142 <http://dx.doi.org/10.1007/bf00553002>

10. Y. Shi, X. Huang and D. Yan, *Fabrication of hot-pressed zircon ceramics: Mechanical properties and microstructure*. Ceramics International, 1997. 23(5): pp. 457-462 [http://dx.doi.org/10.1016/S0272-8842\(96\)00057-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0272-8842(96)00057-0)
11. X. Carbonneau, M. Hamidouche, C. Olagnon, G. Fantozzi and R. Torrecillas, *High temperature behaviour of a zircon ceramic*. Key Engineering Materials, 1997. 132: pp. 571-574 <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.132-136.571>
12. T. Mori, H. Yamamura, H. Kobayashi and T. Mitamura, *Preparation of High-Purity ZrSiO₄ Powder Using Sol–Gel Processing and Mechanical Properties of the Sintered Body*. Journal of the American Ceramic Society, 1992. 75(9): pp. 2420-2426 <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1992.tb05594.x>
13. H. Schneider, R. X. Fischer and J. Schreuer, *Mullite: Crystal Structure and Related Properties*. Journal of the American Ceramic Society, 2015. 98(10): pp. 2948-2967 <http://dx.doi.org/10.1111/jace.13817>
14. H. Schneider, J. Schreuer and B. Hildmann, *Structure and properties of mullite—A review*. Journal of the European Ceramic Society, 2008. 28(2): pp. 329-344 <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.03.017>
15. H. Tong, C. B. Tanaka, M. R. Kaizer and Y. Zhang, *Characterization of three commercial Y-TZP ceramics produced for their High-Translucency, High-Strength and High-Surface Area*. Ceramics International, 2016. 42(1): pp. 1077-1085 <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.09.033>
16. N. Rendtorff, L. Garrido and E. Aglietti, *Mullite–zirconia–zircon composites: Properties and thermal shock resistance*. Ceramics International, 2009. 35(2): pp. 779-786 <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2008.02.015>
17. N. M. Rendtorff, L. B. Garrido and E. F. Aglietti, *Mechanical and fracture properties of zircon–mullite composites obtained by direct sintering*. Ceramics International, 2009. 35(7): pp. 2907-2913 <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2009.03.040>
18. G. Suárez, S. Acevedo, N. M. Rendtorff, L. B. Garrido and E. F. Aglietti, *Colloidal processing, sintering and mechanical properties of zircon (ZrSiO₄)*. Ceramics International, 2015. 41(1): pp. 1015-1021 <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.09.024>

19. R. Moreno, J. Moya and J. Requena, *Slip casting of zircon*. Journal of Materials Science Letters, 1986. 5(2): pp. 127-128
<http://dx.doi.org/10.1007/BF01672020>
20. P. Rogers and R. Jain, *Review on Powder Injection Molding of Engineering Ceramics*. Materials and Manufacturing Processes, 2014. pp. null-null
<http://dx.doi.org/10.1080/10426914.2014.984214>
21. R. Terki, G. Bertrand and H. Aourag, *Full potential investigations of structural and electronic properties of ZrSiO₄*. Microelectronic Engineering, 2005. 81(2-4): pp. 514-523
<http://dx.doi.org/10.1016/j.mee.2005.03.055>
22. G. Del Pin, S. Maschio, S. Brückner and A. Bachiorrini, *Thermal interaction between some oxides and zircon as a material for diesel engines filter*. Ceramics International, 2004. 30(2): pp. 279-283
[http://dx.doi.org/10.1016/S0272-8842\(03\)00100-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0272-8842(03)00100-7)
23. I. Barin, O. Kubaschewski and O. Knacke, *Thermochemical properties of inorganic substances: supplement*. (Springer, 2014).
24. C. Sun, H.-j. Li, Q.-g. Fu, H.-l. Li, Y.-j. Wang and H. Wu, *ZrSiO₄ Oxidation Protective Coating for SiC-Coated Carbon/Carbon Composites Prepared by Supersonic Plasma Spraying*. Journal of Thermal Spray Technology, 2013. 22(4): pp. 525-530 <http://dx.doi.org/10.1007/s11666-013-9912-0>
25. L. Wang and T. Liang, *Ceramics for high level radioactive waste solidification*. Journal of Advanced Ceramics, 2012. 1(3): pp. 194-203
<http://dx.doi.org/10.1007/s40145-012-0019-8>
26. R. C. Ewing, *Ceramic matrices for plutonium disposition*. Progress in Nuclear Energy, 2007. 49(8): pp. 635-643
<http://dx.doi.org/10.1016/j.pnucene.2007.02.003>
27. R. C. Ewing, *Materials Science: Displaced by radiation*. Nature, 2007. 445(7124): pp. 161-162 <http://dx.doi.org/10.1038/445161a>
28. S. Ullah and F. Ahmad, *Effects of zirconium silicate reinforcement on expandable graphite based intumescent fire retardant coating*. Polymer Degradation and Stability, 2014. 103(0): pp. 49-62
<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2014.02.016>

29. M. W. Shin, Y. H. Kim and H. Jang, *Effect of the Abrasive Size on the Friction Effectiveness and Instability of Brake Friction Materials: A Case Study with Zircon*. Tribology Letters, 2014. 55(3): pp. 371-379 <http://dx.doi.org/10.1007/s11249-014-0361-9>
30. H. Abdizadeh, M. Ashuri, P. T. Moghadam, A. Nouribahadory and H. R. Baharvandi, *Improvement in physical and mechanical properties of aluminum/zircon composites fabricated by powder metallurgy method*. Materials & Design, 2011. 32(8-9): pp. 4417-4423 <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2011.03.071>
31. C. Peng, N. Li and B. Han, *Effect of zircon on sintering, composition and microstructure of magnesia powders*. Science of sintering, 2009. 41(1): pp. 11-17 <http://dx.doi.org/10.2298/SOS0901011P>
32. A. Kazemi, M. A. Faghihi-Sani, M. J. Nayyeri, M. Mohammadi and M. Hajfathalian, *Effect of zircon content on chemical and mechanical behavior of silica-based ceramic cores*. Ceramics International, 2014. 40 (1,A):pp.1093-1098 <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.06.108>
33. M. Hamidouche, N. Bouaouadja, R. Torrecillas and G. Fantozzi, *Thermomechanical behavior of a zircon-mullite composite*. Ceramics International, 2007. 33(4): pp. 655-662 <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2005.12.002>
34. M. Serhat Başpınar and F. Kara, *Optimization of the corrosion behavior of mullite refractories against alkali vapor via ZrSiO₄ addition to the binder phase*. Ceramics - Silikaty, 2009. 53(4): pp. 242-249
35. M. F. Zawrah, *Effect of zircon additions on low and ultra-low cement alumina and bauxite castables*. Ceramics International, 2007. 33(5): pp. 751-759 <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2005.12.019>
36. F. A. Costa, J. A. Franco, J. Cruz Fernandes and D. Dias, *Newly developed cordierite-zircon composites*. British Ceramic Transactions, 2002. 101(1): pp. 14-21 <http://dx.doi.org/10.1179/096797801225000815>
37. M. Gromada, A. Świeca, M. Kostecki, A. Olszyna and R. Cygan, *Ceramic cores for turbine blades via injection moulding*. Journal of Materials Processing Technology, 2015. 220: pp. 107-112 <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2015.01.010>

38. E. Rocha-Rangel, S. Díaz-de-la-Torre, M. Umemoto, H. Miyamoto and H. Balmori-Ramírez, *Zirconia–mullite composites consolidated by spark plasma reaction sintering from zircon and alumina*. Journal of the American Ceramic Society, 2005. 88(5): pp. 1150-1157
<http://dx.doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00234.x>
39. N. M. Rendtorff, G. Suárez, Y. Sakka and E. F. Aglietti, *Dense mullite zirconia composites obtained from the reaction sintering of milled stoichiometric alumina zircon mixtures by SPS*. Ceramics International, 2014. 40 (3): pp. 4461-4470 <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.08.119>
40. N. M. Rendtorff, S. Gómez, M. R. Gauna, M. S. Conconi, G. Suarez and E. F. Aglietti, *Dense mullite-zirconia-zirconium titanate ceramic composites by reaction sintering*. Ceramics International, 2016. 42(1): pp. 1563-1572
<http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.09.106>
41. H. Ashrafi, R. Emadi and R. Zamani Foroushani, *Synthesis and characterization of mullite-zirconia nanostructured composite by combined mechanical activation and reaction sintering*. Advanced Powder Technology, 2015. 26(5): pp. 1452-1457
<http://dx.doi.org/10.1016/j.appt.2015.08.001>
42. E. Ozel and S. Turan, *Production of coloured zircon pigments from zircon*. Journal of the European Ceramic Society, 2007. 27(2–3): pp. 1751-1757
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2006.05.008>
43. K. Yuan, F. Wang, J. Gao, X. Sun, Z. X. Deng, H. Wang, L. Jin and J. H. Chen, *Effect of zircon-based tricolor pigments on the color, microstructure, flexural strength and translucency of a novel dental lithium disilicate glass-ceramic*. Journal of Biomedical Materials Research - Part B Applied Biomaterials, 2014. 102(1): pp. 98-107
<http://dx.doi.org/10.1002/jbm.b.32986>
44. E. Karamian, A. Khandan, M. R. Kalantar Motamedi and H. Mirmohammadi, *Surface characteristics and bioactivity of a novel natural HA/zircon nanocomposite coated on dental implants*. BioMed Research International, 2014. pp. 1-10
<http://dx.doi.org/10.1155/2014/410627>

45. F. D. Dewi, *Posterior crown with zirconium silicate indirect composite restorative system*. E-Journal of Dentistry, 2012. 2(2): pp. 181-184
46. W. P. C. M. Alahakoon, S. E. Burrows, A. P. Howes, B. S. B. Karunaratne and M. E. Smith, *Fully densified zircon co-doped with iron and aluminium prepared by sol-gel processing*. Journal of the European Ceramic Society, 2010. 30(12): pp. 2515-2523 <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.05.011>
47. M. Awaad and S. Kenawy, *Sintering of zircon: the role of additives*. British Ceramic Transactions, 2003. 102(2): pp. 69-72 <http://dx.doi.org/10.1179/096797803225001551>
48. R. Moreno, J. S. Moya and J. Requena, *Slip casting of zircon by using an organic surfactant*. Ceramics International, 1991. 17(1): pp. 37-40 [http://dx.doi.org/10.1016/0272-8842\(91\)90007-M](http://dx.doi.org/10.1016/0272-8842(91)90007-M)
49. V. B. Kul'met'eva, M. N. Kachenyuk, S. E. Porosova, B. L. Krasnyi, V. P. Tarasovskii and A. B. Krasnyi, *Obtaining zircon-based ceramic material*. Russian Journal of Non-Ferrous Metals, 2012. 53(1): pp. 85-90 <http://dx.doi.org/10.3103/s1067821212010130>
50. N. M. Rendtorff, S. Grasso, C. Hu, G. Suarez, E. F. Aglietti and Y. Sakka, *Dense zircon (ZrSiO₄) ceramics by high energy ball milling and spark plasma sintering*. Ceramics International, 2012. 38(3): pp. 1793-1799 <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.10.001>
51. M. Anjali, P. Biswas, D. Chakravarty, U. Hareesh, Y. Rao and R. Johnson, *Low temperature in-situ reaction sintering of zircon: Alumina composites through spark plasma sintering*. Science of sintering, 2012. 44(3): pp. 323-330 <http://dx.doi.org/10.2298/SOS1203323A>
52. T. Ebadzadeh and M. Valefi, *Microwave-assisted sintering of zircon*. Journal of Alloys and Compounds, 2008. 448(1): pp. 246-249 <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.02.032>
53. R. Moreno, *Tendencias en el conformado de suspensiones cerámicas*. Boletín de la sociedad española de cerámica y vidrio, 2000. 39(5): pp. 601-608 <http://hdl.handle.net/10261/14356>
54. T. Moritz and R. Lenk, *Current status of ceramic injection moulding*. Powder Injection Moulding International, 2009. 3(3): pp. 23-34

55. T. Gietzelt, O. Jacobi, V. Piotter, R. Ruprecht and J. Hausselt, *Development of a micro annular gear pump by micro powder injection molding*. Journal of Materials Science, 2004. 39(6): pp. 2113-2119 <http://dx.doi.org/10.1023/B:JMSC.0000017774.64153.d9>
56. R. M. German, *The impact of economic batch size on cost of powder injection molded (PIM) products*. Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials, 2003. 8: pp. 146-159
57. *Industry news Powder Injection Moulding International*, 2015. 9(3): pp. 24-28
58. H. Ye, X. Y. Liu and H. Hong, *Fabrication of metal matrix composites by metal injection molding—A review*. Journal of Materials Processing Technology, 2008. 200(1–3): pp. 12-24 <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2007.10.066>
59. N. Chuankrerkkul, W. Buggakupta and J. Surawatthana, *Role of tungsten carbide reinforcement on alumina matrix composites fabricated by powder injection moulding*. Key Engineering Materials, 2014. 608: pp. 230-234 [10.4028/www.scientific.net/KEM.608.230](http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.608.230)
60. M. R. Raza, A. B. Sulong, N. Muhamad, M. N. Akhtar and J. Rajabi, *Effects of binder system and processing parameters on formability of porous Ti/HA composite through powder injection molding*. Materials & Design, 2015. 87: pp. 386-392 <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2015.08.031>
61. M. A. Omar, R. Ibrahim, M. I. Sidik, M. Mustapha and M. Mohamad, *Rapid debinding of 316L stainless steel injection moulded component*. Journal of Materials Processing Technology, 2003. 140(1–3): pp. 397-400 [http://dx.doi.org/10.1016/S0924-0136\(03\)00772-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0924-0136(03)00772-6)
62. M. D. Hayat, *Suitability of PEG/PMMA-based metal injection moulding feedstock: an experimental study*. International journal of advanced manufacturing technology, 2015. 80(9) pp. 1665-1671 <http://dx.doi.org/10.1007/s00170-015-7133-z>
63. L. Liu, X. L. Ni, H. Q. Yin and X. H. Qu, *Mouldability of various zirconia micro gears in micro powder injection moulding*. Journal of the European Ceramic Society, 2015. 35(1): pp. 171-177 <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.07.027>

64. R. M. German, *Progress in titanium metal powder injection molding*. Materials, 2013. 6(8): pp. 3641-3662
65. J. Meng, N. H. Loh, G. Fu, B. Y. Tay and S. B. Tor, *Micro powder injection moulding of alumina micro-channel part*. Journal of the European Ceramic Society, 2011. 31(6): pp. 1049-1056
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.11.034>
66. J. M. Contreras, A. Jiménez-Morales and J. M. Torralba, *Fabrication of bronze components by metal injection moulding using powders with different particle characteristics*. Journal of Materials Processing Technology, 2009. 209(15-16): pp. 5618-5625
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2009.05.021>
67. J. Rajabi, *Fabrication of miniature parts using nano-sized powders and an environmentally friendly binder through micro powder injection molding*. Microsystem technologies : sensors, actuators, systems integration, 2015. 21(5): pp. 1131-1136 <http://dx.doi.org/10.1007/s00542-014-2272-y>
68. Z. Liu, T. Sercombe and G. Schaffer, *Metal injection moulding of aluminium alloy 6061 with tin*. Powder Metallurgy, 2008. 51(1): pp. 78-83 <http://dx.doi.org/10.1179/174329008X284859>
69. J. Lenz, R. K. Enneti, S.-J. Park and S. V. Atre, *Powder injection molding process design for UAV engine components using nanoscale silicon nitride powders*. Ceramics International, 2014. 40(1, Part A): pp. 893-900
<http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.06.084>
70. A. Royer, J. C. Gelin and T. Barrière, *Development and characterization of polymer mixture (binder) based on polyethylene glycol (PEG) for a superalloy A-286 to powder injection moulding (MIM) process*. Key Engineering Materials, 2015. 651-653: pp. 824-829
<http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.651-653.824>
71. V. P. Onbattuvelli, R. Chinn, R. K. Enneti, S.-J. Park and S. V. Atre, *The effects of nanoparticle addition on binder removal from injection molded silicon carbide*. Ceramics International, 2014. 40(9): pp. 13861-13868
<http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.05.104>

72. T. Zhong, R. Huang, J. Huang and W. Ouyang, *Injection-Molded Soft Magnets Prepared from Fe-Based Metallic Glass: Mechanical and Magnetic Properties*. Journal of Materials Engineering and Performance, 2015. 24(10): pp. 3892-3896 <http://dx.doi.org/10.1007/s11665-015-1709-5>
73. D. Drummer and S. Messingschlager, *Material characterization of strontium ferrite powders for producing sintered magnets by ceramic injection molding (MagnetPIM)*. Advances in Materials Science and Engineering, 2014. pp. 1-8 <http://dx.doi.org/10.1155/2014/651062>
74. L. A. Dobrzański, G. Matula, G. Herranz, A. Várez, B. Levenfeld and J. M. Torralba, *Metal injection moulding of HS12-1-5-5 high-speed steel using a PW-HDPE based binder*. Journal of Materials Processing Technology, 2006. 175(1-3): pp. 173-178 <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2005.04.033>
75. S. J. Yi, H. Q. Yin, K. Chen, D. F. Khan, Q. J. Zheng and X. H. Qu, *Microstructure and properties of nano-TiN modified Ti(C,N)-based cermets fabricated by powder injection molding and die pressing*. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 2013. 20(11): pp. 1115-1121 <http://dx.doi.org/10.1007/s12613-013-0842-0>
76. D. Lin, J. Xu, Z. Shan, S. T. Chung and S. J. Park, *Fabrication of WC-Co cutting tool by powder injection molding*. International Journal of Precision Engineering and Manufacturing, 2015. 16(7): pp. 1435-1439 <http://dx.doi.org/10.1007/s12541-015-0189-8>
77. I. Stanimirović and Z. Stanimirović, *Piezoelectric ceramics by powder injection molding*. 2010 27th International Conference on Microelectronics, MIEL 2010 - Proceedings, 2010. pp. 231-233 <http://dx.doi.org/10.1109/MIEL.2010.5490494>
78. J. Ogando, *Big part metal moulding takes off and pays off*. Design News, 2002. 57(18): pp. 66-68 <http://www.designnews.com>
79. V. Onbattuvelli and S. Atre, *Review of Net Shape Fabrication of Thermally Conducting Ceramics*. Materials and Manufacturing Processes, 2011. 26(6): pp. 832-845 <http://dx.doi.org/10.1080/10426914.2010.515646>
80. M. S. J. Homa, *Additive Manufacturing of Ceramics: Opportunities and solutions for the CIM industry*. PIM International, 2015. 9(3): pp. 73-80

81. D. Checot-Moinard, C. Rigollet and P. Lourdin, *Powder injection moulding PIM of feedstock based on hydrosoluble binder and submicronic powder to manufacture parts having micro-details*. Powder Technology, 2011. 208(2): pp. 472-479 <http://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2010.08.045>
82. B. Zlatkov, E. Griesmayer, H. Loibl, O. Aleksić, H. Danninger, C. Gierl and L. Lukić, *Recent advances in CIM technology*. Science of sintering, 2008. 40(2): pp. 185-195 <http://dx.doi.org/10.2298/SOS0802185Z>
83. R. M. German, *Materials for microminiature powder injection molded medical and dental devices*. International journal of powder metallurgy, 2010. 46(2): pp. 15-18
84. U. M. Attia and J. R. Alcock, *A review of micro-powder injection moulding as a microfabrication technique*. Journal of Micromechanics and Microengineering, 2011. 21(4): pp. 043001 <http://dx.doi.org/10.1088/0960-1317/21/4/043001>
85. A. Fayyaz, N. Muhamad, A. B. Sulong, J. Rajabi and Y. N. Wong, *Fabrication of cemented tungsten carbide components by micro-powder injection moulding*. Journal of Materials Processing Technology, 2014. 214 (7): pp.1436-1444 <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2014.02.006>
86. M. Mulser, A. Baumann, S. Ebert, P. Imgrund, I. Langer and F. Petzoldt, presented at the Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials - 2014, Proceedings of the 2014 World Congress on Powder Metallurgy and Particulate Materials, PM 2014, 2014 (unpublished).
87. M. Mulser, A. Baumann, S. Ebert, P. Imgrund, I. Langer and F. Petzoldt, *Materials of high hardness and wear resistance joined to stainless steel by 2C-MIM*. Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials - 2014, Proceedings of the 2014 World Congress on Powder Metallurgy and Particulate Materials, PM 2014, 2014. pp. 4140-4148
88. R. M. German and A. Bose, *Injection Molding of Metals and Ceramics*. (Metal Powder Industries Federation, 1997).
89. R. German, *Powder Injection Moulding: Statistical trends and forward forecasts for the industry*. PIM International, 2013. 7: pp. 35-43

90. V. Kryachek, *Injection Moulding (Review)*. Powder Metallurgy and Metal Ceramics, 2004. 43(7-8): pp. 336-348 <http://dx.doi.org/10.1023/B:PMMC.0000048127.24809.d3>
91. J. Ter Maat, C. Cristea and O. Cojocaru, *Current Trends in the Application of Powder Injection Moulding*. Materials Science Forum, 2011. 672: pp. 12-16 <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.672.12>
92. A. Mannschatz, A. Müller and T. Moritz, *Influence of powder morphology on properties of ceramic injection moulding feedstocks*. Journal of the European Ceramic Society, 2011. 31(14): pp. 2551-2558 <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.01.013>
93. J. Bricout, J.-C. Gelin, C. Ablitzer, P. Matheron and M. Brothier, *Influence of powder characteristics on the behaviour of PIM feedstock*. Chemical Engineering Research and Design, 2013. (0): pp. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cherd.2013.02.023>
94. B. Hausnerova, T. Sedlacek, P. Filip and P. Saha, *The effect of powder characteristics on pressure sensitivity of powder injection moulding compounds*. Powder Technology, 2011. 206(3): pp. 209-213 <http://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2010.08.065>
95. J. M. Contreras, A. Jimenez-Morales and J. M. Torralba, *Experimental and theoretical methods for optimal solids loading calculation in MIM feedstocks fabricated from powders with different particle characteristics*. Powder Metallurgy, 2010. 53(1): pp. 34-40 <http://dx.doi.org/10.1179/003258909x12450768327225>
96. B. C. Mutsuddy and R. G. Ford, *Ceramic Injection Molding*. (Springer, 1995).
97. R. M. German, *Theory of thermal debinding*. International Journal of Powder Metallurgy (Princeton, New Jersey), 1987. 23(4): pp. 237-245
98. R. K. Enneti, S. J. Park, R. M. German and S. V. Atre, *Review: Thermal debinding process in particulate materials processing*. Materials and Manufacturing Processes, 2012. 27(2): pp. 103-118 <http://dx.doi.org/10.1080/10426914.2011.560233>

99. W. J. Tseng and C.-K. Hsu, *Cracking defect and porosity evolution during thermal debinding in ceramic injection moldings*. *Ceramics International*, 1999. 25(5): pp. 461-466 [http://dx.doi.org/10.1016/S0272-8842\(98\)00061-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0272-8842(98)00061-3)
100. M. Trunec and J. Cihlar, *Thermal removal of multicomponent binder from ceramic injection mouldings*. *Journal of the European Ceramic Society*, 2002. 22(13): pp. 2231-2241 [http://dx.doi.org/10.1016/S0955-2219\(02\)00015-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0955-2219(02)00015-8)
101. L. Gorjan, A. Dakskobler and T. Kosmač, *Strength evolution of injection-molded ceramic parts during wick-debinding*. *Journal of the American Ceramic Society*, 2012. 95(1): pp. 188-193 <http://dx.doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.04872.x>
102. L. Gorjan, T. Kosmač and A. Dakskobler, *Single-step wick-debinding and sintering for powder injection molding*. *Ceramics International*, 2014. 40(1): pp. 887-891 <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.06.083>
103. I. M. Somasundram, A. Cendrowicz, D. I. Wilson and M. L. Johns, *Phenomenological study and modelling of wick debinding*. *Chemical Engineering Science*, 2008. 63(14): pp. 3802-3809 <http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2008.04.040>
104. B. Derfuss, M. Gruhl, C. A. Rottmair, A. Volek and R. F. Singer, *Net-shape production of graphite parts via powder injection moulding of carbon mesophase*. *Journal of Materials Processing Technology*, 2008. 208(1-3): pp. 444-449 <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2008.01.019>
105. S. Zhou, Y. Cai, T. Luo and Y. Ai, *Research on preparation and properties of catalytic debinding feedstock for Titanium metal injection molding*. *Fenmo Yejin Jishu/Powder Metallurgy Technology*, 2015. 33(2): pp. 95-100
106. U. M. Attia, M. Hauata, I. Walton, D. Annicchiarico and J. R. Alcock, *Creating movable interfaces by micro-powder injection moulding*. *Journal of Materials Processing Technology*, 2014. 214(2): pp. 295-303 <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2013.09.012>

- 107.J. Lamlertham, P. Wila, M. Morakotjinda, R. Krataitong, B. Vetayanukul, R. Tongsri, J. Charoensuk and Y. Saito, *Effects of Sintering Time and Atmosphere on Mechanical Properties of Injection Molded Tungsten Alloy*. Key Engineering Materials, 2013. 545: pp. 197-208
<http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.545.197>

- 108.Y. Li, F. Jiang, L. Zhao and B. Huang, *Critical thickness in binder removal process for injection molded compacts*. Materials Science and Engineering: A, 2003. 362(1-2): pp. 292-299
[http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5093\(03\)00613-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5093(03)00613-0)

- 109.P. Setasuwon, A. Bunchavimonchet and S. Danchaivijit, *The effects of binder components in wax/oil systems for metal injection molding*. Journal of Materials Processing Technology, 2008. 196(1-3): pp. 94-100
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2007.05.009>

- 110.M. T. Zaky, *Effect of solvent debinding variables on the shape maintenance of green molded bodies*. Journal of Materials Science, 2004. 39(10): pp. 3397-3402 <http://dx.doi.org/10.1023/b:jmsc.0000026942.64551.97>

- 111.T. Hanemann, *Polymethylmethacrylate/polyethyleneglycol-based partially water soluble binder system for micro ceramic injection moulding*. Microsystem technologies : sensors, actuators, systems integration, 2014. 20(1): pp. 51-58 <http://dx.doi.org/10.1007/s00542-013-1767-2>

- 112.W. Liu, Z. Xie and C. Jia, *Surface modification of ceramic powders by titanate coupling agent for injection molding using partially water soluble binder system*. Journal of the European Ceramic Society, 2012. 32(5): pp. 1001-1006 <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.11.017>

- 113.J. Hidalgo, C. Abajo, A. Jiménez-Morales and J. M. Torralba, *Effect of a binder system on the low-pressure powder injection moulding of water-soluble zircon feedstocks*. Journal of the European Ceramic Society, 2013. 33(15-16): pp. 3185-3194 <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.06.027>

- 114.B. Levenfeld, A. Gruzza, A. Várez and J. M. Torralba, *Modified metal injection moulding process of 316L stainless steel powders using thermosetting binder*. Powder Metallurgy, 2000. 43(3): pp. 233-237
<http://dx.doi.org/10.1179/003258900665998>
- 115.B. Levenfeld, A. Várez, L. Castro and J. M. Torralba, *Processing of P/M M2 high speed steels by mould casting using thermosetting binders*. Journal of Materials Processing Technology, 2001. 119(1-3): pp. 1-6
[http://dx.doi.org/10.1016/S0924-0136\(01\)00876-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0924-0136(01)00876-7)
- 116.C. F. Escobar and L. A. dos Santos, *New eco-friendly binder based on natural rubber for ceramic injection molding process*. Journal of the European Ceramic Society, 2015. 35(13): pp. 3567-3575
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.06.006>
- 117.S.-J. Park, Y. Wu, D. F. Heaney, X. Zou, G. Gai and R. M. German, *Rheological and thermal debinding behaviors in titanium powder injection molding*. Metallurgical and Materials Transactions A, 2009. 40(1): pp. 215-222 <http://dx.doi.org/10.1007/s11661-008-9690-3>
- 118.W. J. Tseng, *Influence of surfactant on rheological behaviors of injection-molded alumina suspensions*. Materials Science and Engineering: A, 2000. 289(1-2): pp. 116-122 [http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5093\(00\)00895-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5093(00)00895-9)
- 119.M. Seerane, H. Chikwanda, W. Focke and R. Machaka, *A Study of Solvent Debinding Variables on Ti6Al4V Green Bodies*. Advanced Materials Research, 2014. 1019: pp. 204-209
<http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.1019.204>
- 120.S. Md Ani, A. Muchtar, N. Muhamad and J. A. Ghani, *Binder removal via a two-stage debinding process for ceramic injection molding parts*. Ceramics International, 2014. 40(2): pp. 2819-2824
<http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.10.032>
- 121.M.-S. Huang and H.-C. Hsu, *Effect of backbone polymer on properties of 316L stainless steel MIM compact*. Journal of Materials Processing Technology, 2009. 209(15-16): pp. 5527-5535
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2009.05.011>

- 122.J. Janardhana Reddy, N. Ravi and M. Vijayakumar, *A simple model for viscosity of powder injection moulding mixes with binder content above powder critical binder volume concentration*. Journal of the European Ceramic Society, 2000. 20(12): pp. 2183-2190
[http://dx.doi.org/10.1016/S0955-2219\(00\)00096-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0955-2219(00)00096-0)
- 123.G. Aggarwal, S. J. Park and I. Smid, *Development of niobium powder injection molding: Part I. Feedstock and injection molding*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2006. 24(3): pp. 253-262
<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2005.06.003>
- 124.M. Sahli, C. Millot, J. C. Gelin and T. Barrière, *Manufacturing and replication of glass pyramidal micro-structures by using the injection moulding process*. Microsystem Technologies, 2012. 18(5): pp. 581-589
<http://dx.doi.org/10.1007/s00542-012-1481-5>
- 125.V. Demers, S. Turenne and O. Scalzo, *Segregation measurement of powder injection molding feedstock using thermogravimetric analysis, pycnometer density and differential scanning calorimetry techniques*. Advanced Powder Technology, 2015. 26(3): pp. 997-1004
<http://dx.doi.org/10.1016/j.apr.2015.04.005>
- 126.Y. Li, L. Li and K. A. Khalil, *Effect of powder loading on metal injection molding stainless steels*. Journal of Materials Processing Technology, 2007. 183(2-3): pp. 432-439
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2006.10.039>
- 127.H. Özkan Gülsoy and Ç. Karataş, *Development of poly(2-ethyl-2-oxaline) based water-soluble binder for injection molding of stainless steel powder*. Materials & Design, 2007. 28(9): pp. 2488-2491
<http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2006.09.002>
- 128.S. Liang, B. Huang, Z. A. Ahmad, A. F. Mohd Noor and K. Hussin, *Preparation and evaluation of Al₂O₃ plastic forming feedstock with partially water soluble polymer as a binder*. Journal of Materials Processing Technology, 2003. 137(1-3): pp. 128-131
[http://dx.doi.org/10.1016/S0924-0136\(02\)01099-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0924-0136(02)01099-3)
- 129.A. T. Sidambe, I. A. Figueroa, H. G. C. Hamilton and I. Todd, *Metal injection moulding of CP-Ti components for biomedical applications*. Journal of Materials Processing Technology, 2012. 212(7): pp. 1591-1597
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2012.03.001>

130. G. Chen, G. Wen, N. Edmonds and P. Cao, *Water debinding behaviour of water soluble Ti-MIM feedstock*. Powder Metallurgy, 2015. 58(3): pp. 220-227 <http://dx.doi.org/10.1179/1743290115Y.0000000003>
131. W. Liu, X. Yang, Z. Xie, C. Jia and L. Wang, *Novel fabrication of injection-moulded ceramic parts with large section via partially water-debinding method*. Journal of the European Ceramic Society, 2012. 32(10): pp. 2187-2191 <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2012.03.005>
132. G. Chen, P. Cao, G. Wen and N. Edmonds, *Debinding behaviour of a water soluble PEG/PMMA binder for Ti metal injection moulding*. Materials Chemistry and Physics, 2013. 139(2-3): pp. 557-565 <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2013.01.057>
133. G. Thavanayagam, K. L. Pickering, J. E. Swan and P. Cao, *Analysis of rheological behaviour of titanium feedstocks formulated with a water-soluble binder system for powder injection moulding*. Powder Technology, 2015. 269(0): pp. 227-232 <http://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2014.09.020>
134. R. K. Enneti, T. S. Shivashankar, S.-J. Park, R. M. German and S. V. Atre, *Master debinding curves for solvent extraction of binders in powder injection molding*. Powder Technology, 2012. 228(0): pp. 14-17 <http://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2012.04.027>
135. K. Sharmin and I. Schoegl, *Optimization of binder removal for ceramic microfabrication via polymer co-extrusion*. Ceramics International, 2014. 40(3): pp. 3939-3946 <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.08.039>
136. W.-W. Yang, K.-Y. Yang, M.-C. Wang and M.-H. Hon, *Solvent debinding mechanism for alumina injection molded compacts with water-soluble binders*. Ceramics International, 2003. 29(7): pp. 745-756 [http://dx.doi.org/10.1016/S0272-8842\(02\)00226-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0272-8842(02)00226-2)
137. A. J. Millán, M. I. Nieto and R. Moreno, *Aqueous injection moulding of silicon nitride*. Journal of the European Ceramic Society, 2000. 20(14-15): pp. 2661-2666 [http://dx.doi.org/10.1016/S0955-2219\(00\)00118-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0955-2219(00)00118-7)
138. G. Chen, P. Cao, G. Wen, N. Edmonds and Y. Li, *Using an agar-based binder to produce porous NiTi alloys by metal injection moulding*. Intermetallics, 2013. 37: pp. 92-99 <http://dx.doi.org/10.1016/j.intermet.2013.02.006>

- 139.M. Behi, K. Chin and J. LaSalle, *Gel Strengthening Additives for Agar Based Binder System for Metal and Ceramic Injection Molding Feedstock*. Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials, 2001. pp. 749-756
- 140.M. Sommer, K. Kellermann and R. F. Singer, *Production of mesophase carbon by PIM - Tailoring gel strength of agar binder*. Powder Technology, 2013. 237: pp. 228-232 <http://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2013.01.004>
- 141.K. Scott Weil, E. Nyberg and K. Simmons, *A new binder for powder injection molding titanium and other reactive metals*. Journal of Materials Processing Technology, 2006. 176(1-3): pp. 205-209 <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2006.03.154>
- 142.K. S. Weil, E. A. Nyberg and K. L. Simmons, *Use of a Naphthalene-Based Binder in Injection Molding Net-Shape Titanium Components of Controlled Porosity*. MATERIALS TRANSACTIONS, 2005. 46(7): pp. 1525-1531 <http://dx.doi.org/10.2320/matertrans.46.1525>
- 143.H. Abolhasani and N. Muhamad, *A new starch-based binder for metal injection molding*. Journal of Materials Processing Technology, 2010. 210(7): pp. 961-968 <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2010.02.008>
- 144.N. a. Wahab, M. A. Omar, N. A. Nordin and R. Sauti, *The Potential of Starch as an Eco-Friendly Binder in Injection Moulding of 316L Stainless Steel for Medical Devices Applications*. Advanced Materials Research, 2014. 911: pp. 200-204 <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.911.200>
- 145.S. Ahn, S. J. Park, S. Lee, S. V. Atre and R. M. German, *Effect of powders and binders on material properties and molding parameters in iron and stainless steel powder injection molding process*. Powder Technology, 2009. 193(2): pp. 162-169 <http://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2009.03.010>
- 146.B. Hausnerova, I. Kuritka and D. Bleyan, *Polyolefin Backbone Substitution in Binders for Low Temperature Powder Injection Moulding Feedstocks*. Molecules, 2014. 19(3): pp. 2748 <http://dx.doi.org/10.3390/molecules19032748>

147. M. I. Jamaludin, M. Nor, N. Hafiez, N. Abu Kasim, J. Saedon and N. Muhamad, *Parameter Optimization of Debinding Injection Moulded Ti-6Al-4V Mix with Palm Stearin and Polyethylene*. Applied Mechanics and Materials, 2014. 660: pp. 234-238 <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.660.234>
148. M. R. Harun, N. Muhamad, A. B. Sulong, N. H. M. Nor, K. R. Jamaludin and M. H. Ibrahim, *Solvent Debinding Process for ZK60 Magnesium Alloy Mim Compact*. Jurnal Teknologi, 2012. 59(2): pp. 159-168
149. M. Song, M. Park, J. Kim, I. Cho, K. Kim, H. Sung and S. Ahn, *Water-soluble binder with high flexural modulus for powder injection molding*. Journal of Materials Science, 2005. 40(5): pp. 1105-1109 <http://dx.doi.org/10.1007/s10853-005-6924-2>
150. J. Hidalgo, J. M. Contreras, S. González, A. Jiménez-Morales and J. M. Torralba, *Rheological behaviour of powder injection moulding (Pim) feedstocks fabricated with a thermoplastic binder system based on polysaccharides*. Proceedings of the World Powder Metallurgy Congress and Exhibition, World PM 2010, 2010.
151. E. Bernardo, J. Hidalgo, A. Jiménez-Morales and J. M. Torralba, *Feedstock development for powder injection moulding of zirconium silicate*. Powder Injection Moulding International, 2012. 6(1): pp. 75-78
152. R. German, *Powders, binders and feedstocks for powder injection moulding* PIM International, 2007. 1: pp. 34-39
153. K. H. Kate, R. K. Enneti, S. J. Park, R. M. German and S. V. Atre, *Predicting powder-polymer mixture properties for PIM design*. Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, 2014. 39(3): pp. 197-214 <http://dx.doi.org/10.1080/10408436.2013.808986>
154. H. Abdoos, H. Khorsand and A. A. Yousefi, *Torque rheometry and rheological analysis of powder-polymer mixture for aluminum powder injection molding*. Iranian Polymer Journal, 2014. 23(10): pp. 745-755 <http://dx.doi.org/10.1007/s13726-014-0268-1>
155. R. Supati, N. H. Loh, K. A. Khor and S. B. Tor, *Mixing and characterization of feedstock for powder injection molding*. Materials Letters, 2000. 46(2-3): pp. 109-114 [http://dx.doi.org/10.1016/S0167-577X\(00\)00151-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0167-577X(00)00151-8)

- 156.S. Md Ani, A. Muchtar, N. Muhamad and J. A. Ghani, *Fabrication of zirconia-toughened alumina parts by powder injection molding process: Optimized processing parameters*. Ceramics International, 2014. 40(1, Part A): pp. 273-280 <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.05.134>
- 157.B. Hausnerová, *Rheological characterization of powder injection molding compounds*. Polimery, 2010. 55(1): pp. 3-11
- 158.B. Huang, S. Liang and X. Qu, *The rheology of metal injection molding*. Journal of Materials Processing Technology, 2003. 137(1-3 SPEC): pp. 132-137 [http://dx.doi.org/10.1016/S0924-0136\(02\)01100-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0924-0136(02)01100-7)
- 159.T. Sedlacek, M. Zatloukal, P. Filip, A. Boldizar and P. Saha, *On the effect of pressure on the shear and elongational viscosities of polymer melts*. Polymer Engineering and Science, 2004. 44(7): pp. 1328-1337 <http://dx.doi.org/10.1002/pen.20128>
- 160.B. Hausnerova, T. Sedlacek, R. Slezak and P. Saha, *Pressure-dependent viscosity of powder injection moulding compounds*. Rheologica Acta, 2006. 45(3): pp. 290-296 <http://dx.doi.org/10.1007/s00397-005-0036-4>
- 161.B. Hausnerova, T. Sedlacek and P. Vltavska, *Pressure-affected flow properties of powder injection moulding compounds*. Powder Technology, 2009. 194(3): pp. 192-196 <http://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2009.04.007>
- 162.M. D. Hayat, *Effect of PEG molecular weight on rheological properties of Ti-MIM feedstocks and water debinding behaviour*. Powder Technology, 2015. 270(pa): pp. 296-301 <http://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2014.10.035>
- 163.A. Mannschatz, S. Höhn and T. Moritz, *Powder-binder separation in injection moulded green parts*. Journal of the European Ceramic Society, 2010. 30(14): pp. 2827-2832 <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.02.020>
- 164.J. M. Contreras, A. Jiménez-Morales and J. M. Torralba, *Improvement of rheological properties of Inconel 718 MIM feedstock using tailored particle size distributions*. Powder Metallurgy, 2008. 51(2): pp. 103-106 <http://dx.doi.org/10.1179/174329008X313342>

- 165.M. E. Sotomayor, A. Várez and B. Levenfeld, *Influence of powder particle size distribution on rheological properties of 316L powder injection moulding feedstocks*. Powder Technology, 2010. 200(1-2): pp. 30-36 <http://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2010.02.003>
- 166.P. Suri, S. V. Atre, R. M. German and J. P. de Souza, *Effect of mixing on the rheology and particle characteristics of tungsten-based powder injection molding feedstock*. Materials Science and Engineering: A, 2003. 356(1-2): pp. 337-344 [http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5093\(03\)00146-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5093(03)00146-1)
- 167.R. M. German, *Homogeneity Effects on Feedstock Viscosity in Powder Injection Molding*. Journal of the American Ceramic Society, 1994. 77(1): pp. 283-285 <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1994.tb06992.x>
- 168.M. M. Cross, *Rheology of non-Newtonian fluids: A new flow equation for pseudoplastic systems*. Journal of Colloid Science, 1965. 20(5): pp. 417-437
- 169.A. Pinarbasi and A. Liakopoulos, *Stability of two-layer poiseuille flow of Carreau-Yasuda and Bingham-like fluids*. Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 1995. 57(2-3): pp. 227-241 [http://dx.doi.org/10.1016/0377-0257\(94\)01330-K](http://dx.doi.org/10.1016/0377-0257(94)01330-K)
- 170.A. Sisko, *The flow of lubricating greases*. Industrial & Engineering Chemistry, 1958. 50(12): pp. 1789-1792
- 171.E. C. Bingham, *THE RHEOLOGY OF THE BLOOD*. V. The Journal of general physiology, 1945. 28(6): pp. 605-626
- 172.F. Lapointe, S. Turenne and B. Julien, *Low viscosity feedstocks for powder injection moulding*. Powder Metallurgy, 2009. 52(4): pp. 338-344 <http://dx.doi.org/10.1179/003258909X12518163544239>
- 173.N. Casson, *Rheology and the Letterpress Printing Process*. Journal of the Society of Dyers and Colourists, 1953. 69(13): pp. 576-582
- 174.J. Hidalgo, A. Jiménez-Morales, T. Barriere, J. C. Gelin and J. M. Torralba, *Capillary rheology studies of INVAR 36 feedstocks for powder injection moulding*. Powder Technology, 2015. 273: pp. 1-7 <http://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2014.12.027>

- 175.A. De Waele, *Viscosimetry and plastometry* Journal of Oil and Colour Chemists 1923. 6: pp. 33-80
- 176.E. Bagley, *End corrections in the capillary flow of polyethylene*. Journal of Applied Physics, 1957. 28(5): pp. 624-627
- 177.B. Rabinowitsch, *The viscosity and elasticity of sols*. Z Phys Chem, 1929. 1: pp. 26-145
- 178.G. P. Colbert and K. D. Ziegel, *Estimation of End Corrections in Capillary Flow*. Journal of Testing and Evaluation, 1984. 12(6): pp. 400-406

Capítulo 2

Motivación y objetivos

2.1 MOTIVACIÓN.....	57
2.2 OBJETIVOS.....	59

Motivación y objetivos

2.1 MOTIVACIÓN

El silicato de circonio o circón (ZrSiO_4) es uno de los materiales más abundantes en la corteza terrestre, su coste es moderado y se puede obtener de manera sencilla mediante la molienda de arenas minerales, con un abastecimiento garantizado. Este material cerámico presenta ventajas como la alta temperatura de fusión, la resistencia al desgaste, la estabilidad química, la resistencia al choque térmico y con un coeficiente de expansión térmica bajo y estable en una amplia escala de temperaturas. Igualmente, es capaz de mantener sus propiedades a alta temperatura, hasta 1400 °C. Sin embargo, la aplicación de este material cerámico en la industria no está muy extendida. El uso principal de los polvos de circón empleados en el presente trabajo de investigación, es como aditivo en la industria cerámica, en concreto como opacificante de esmaltes o blanqueante en pinturas, sin aprovechar el potencial global de sus propiedades.

El desarrollo de nuevas técnicas de procesamiento para materiales cerámicos genera un gran interés en la industria, ya que en algunos casos, estas técnicas tradicionales limitan el diseño y por tanto, las aplicaciones de estos materiales. Profundizar en el conocimiento de técnicas avanzadas de procesamiento puede ampliar y diversificar el uso de materiales cerámicos en campos de aplicación totalmente nuevos. El moldeo por inyección de polvos (PIM) es una técnica de gran interés pues presenta las ventajas de la obtención de piezas complejas, con alta precisión geométrica y con una forma cercana a la deseada en la etapa final. Además es una técnica competitiva en costes para grandes volúmenes de producción.

El procesamiento del circón mediante PIM derivaría en materiales de alto valor añadido, que podrían ser empleados en nuevos sectores industriales, ya sea formando parte de un ensamblaje de piezas con formas complejas en las que se requiere estabilidad dimensional a elevadas temperaturas. O cuando las condiciones en servicio sean en ambientes agresivos. También pueden ser empleadas en aplicaciones en las que se produce pérdida de material y de eficiencia por fenómenos de desgaste.

El primer reto de esta Tesis Doctoral es desarrollar la tecnología PIM para un material cerámico natural con morfología irregular. Esta morfología no es la ideal para llevar a cabo un proceso PIM, ya que los *feedstocks* obtenidos pueden presentar limitaciones para fluir y alcanzar altas cargas de polvo que minimicen la contracción tras la sinterización, facilitando así el control dimensional de las piezas.

Desde el punto de vista económico, el mayor coste de todo el proceso está en la adquisición o en la obtención del *feedstock*. Por un lado, el *feedstock* puede adquirirse comercialmente, siempre que se empleen materiales comunes en esta tecnología (acero inoxidable, alúmina...). En este caso, se facilita el procesamiento ya que el fabricante proporciona parámetros de mezcla, inyección, eliminación y sinterización, aunque, esta práctica encarece los costes. Por otro lado, se puede desarrollar el *feedstock* para un polvo concreto y optimizar las etapas del proceso. Para ello se requiere un esfuerzo inicial hasta su desarrollo completo que, sin embargo es rentable una vez optimizado.

El segundo reto de esta Tesis Doctoral consiste en desarrollar una nueva composición de sistema ligante. Normalmente, los sistemas ligantes multicomponentes son derivados del petróleo y su eliminación por disolución se lleva a cabo en disolventes orgánicos. Estos disolventes son dañinos para la salud, tóxicos e incluso, en algunos casos, cancerígenos, razón por la que se estima conveniente el desarrollo de sistemas ligantes con un componente soluble en agua. Además, como componente responsable de mantener la forma de las muestras hasta la sinterización, el denominado *backbone polymer*, se plantea el uso de un polímero no derivado del petróleo.

Bajo estas premisas, la principal motivación de este trabajo es desarrollar un *feedstock* ecológico “*homemade*” para el procesamiento de piezas cerámicas a partir de polvos de morfología no convencional para esta tecnología, con el fin de favorecer la aplicación del circón en nuevos mercados.

2.2 OBJETIVOS

El objetivo principal de esta Tesis Doctoral es establecer una **nueva vía de procesamiento del circón basada en el moldeo por inyección de polvos, a partir del diseño y desarrollo de nuevos sistemas ligantes ecológicos**, desde la etapa de mezcla hasta la validación de la pieza prototipo.

La optimización de la composición del sistema ligante se lleva a cabo para un sistema multicomponente basado en polietilenglicol (PEG) y acetato butirato de celulosa (CAB), con el empleo de aditivos como antioxidantes y surfactantes.

Debido a la complejidad del proceso se establecen los siguientes objetivos parciales:

- 1. Optimización de la etapa de eliminación del sistema ligante, evitando la aparición de defectos en las muestras.** Con la carga de polvo fija, se analiza (1) la influencia de los parámetros de proceso involucrados en la etapa de eliminación y (2) la composición del sistema ligante.
- 2. Ajuste de la carga de polvo en la composición optimizada del sistema ligante.** Determinar la carga óptima para la composición del sistema ligante que se elimina por disolución en agua sin generar defectos en las piezas.
- 3. Análisis y optimización del proceso PIM desde la mezcla hasta la eliminación del ligante.** Se evalúa el comportamiento del sistema ligante en desarrollo con un polvo comercial (PEG/CAB/Nabalox® Al_2O_3), el del polvo de circón con un sistema ligante comercial (Licomont®/ ZrSiO_4) y se comparan con el *feedstock* desarrollado en este trabajo (PEG/CAB/ ZrSiO_4).
- 4. Optimización de la etapa de sinterización del circón obtenido por moldeo por inyección con el sistema ligante desarrollado. Y caracterización de las piezas finales sinterizadas de circón.**

Capítulo 3

Materiales y procedimiento experimental

3.1 ESQUEMA GENERAL DEL PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	63
3.2 MATERIALES	65
3.2.1 Polvos	65
3.2.2 Sistema ligante	67
3.2.3 Materiales comerciales	69
3.3 TÉCNICAS EXPERIMENTALES Y METODOLOGÍA	70
3.3.1 Preparación y caracterización de los <i>feedstocks</i>	70
3.3.2 Producción de <i>feedstocks</i>	78
3.3.3 Moldeo por inyección	79
3.3.4 Caracterización de piezas en <i>verde</i>	80
3.3.5 Eliminación del sistema ligante	81
3.3.6 Sinterización	83
3.4 ESQUEMAS DEL PROCESO EXPERIMENTAL POR CAPÍTULOS DE RESULTADOS	93
3.5 REFERENCIAS	99

Materiales y métodos

3.1 ESQUEMA GENERAL DEL PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El proceso experimental seguido en esta Tesis Doctoral se representa esquematizado en la Figura III - 1. Engloba el desarrollo completo de moldeo por inyección de polvos de un material utilizando un sistema ligante nuevo. Comienza en la caracterización de los polvos con propiedades no convencionales para esta tecnología, hasta la producción del prototipo de este material procesado por PIM.

La etapa crítica de este procedimiento es la de eliminación del sistema ligante. En este trabajo, se requiere una mayor atención, ya que se están diseñando nuevas composiciones de sistemas ligantes solubles en agua.

En primer lugar, se lleva a cabo la optimización de la composición del sistema ligante en base a diferentes pesos moleculares, desde la etapa de mezcla con los polvos, hasta su eliminación en agua. A continuación se optimiza el contenido de polvo en el ligante utilizado distintos métodos.

La etapa de producción del *feedstock* se ha llevado a cabo mediante técnicas avanzadas en continuo. Los esfuerzos de cizalla alcanzados durante la etapa de mezclado favorecen la homogeneidad del producto. Sin embargo, tras un análisis no destructivo de las piezas inyectadas, se han observado aglomerados. No es posible obtener una mezcla homogénea con esta composición del ligante, por lo que se reformula la composición con el fin de obtener *feedstock* sin aglomerados.

Tras la optimización de la composición del *feedstock* y la comparación de su comportamiento frente a materiales comerciales, se lleva a cabo con éxito la inyección de dicho *feedstock* en un molde de una pieza real.

Finalmente se optimiza la etapa de sinterización y se analizan algunas propiedades del circón sinterizado. De este modo se puede tener una idea de las propiedades que puede alcanzar este material mediante este procesamiento que aporta otras ventajas, como son la complejidad del diseño de las piezas y el ahorro de costes en grandes producciones.

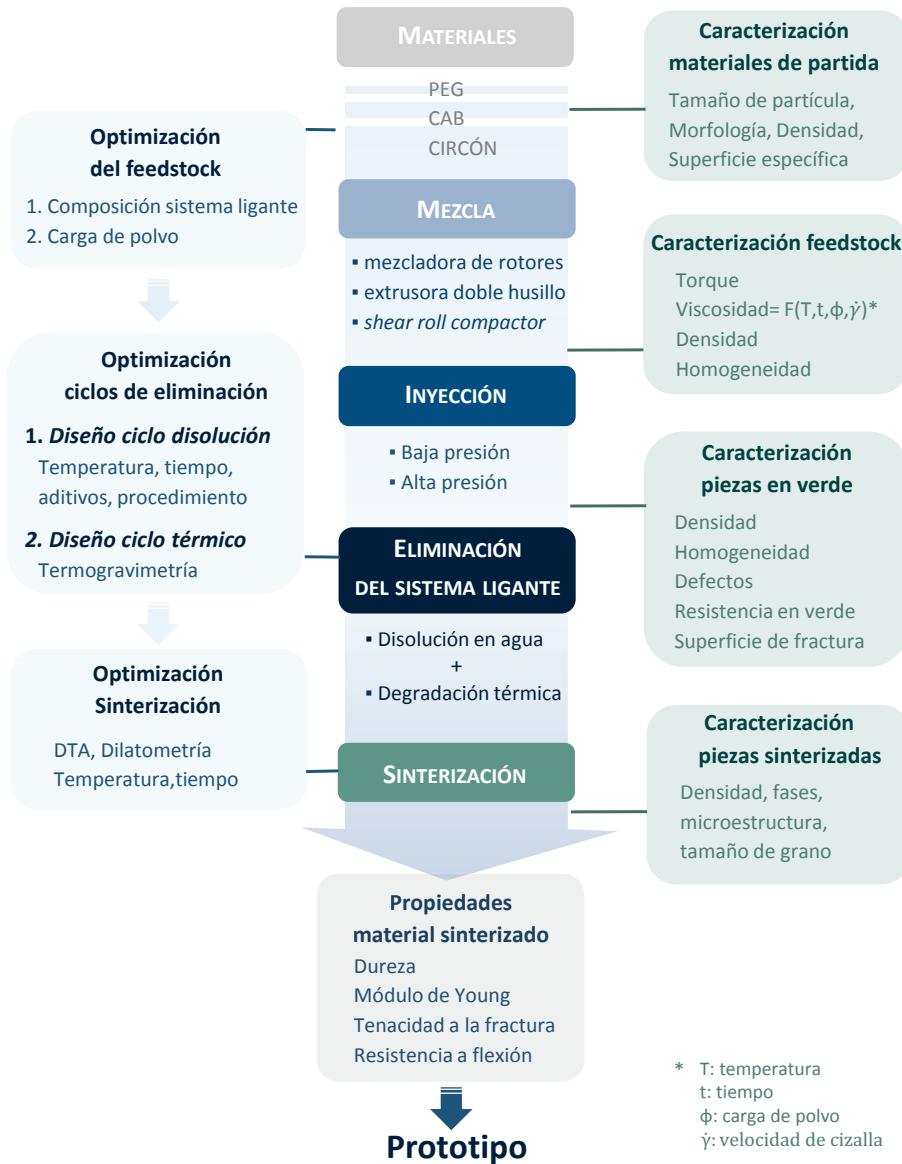


Figura III - 1. Esquema general del procedimiento experimental

3.2 MATERIALES

3.2.1 Polvos

El polvo base de este trabajo de investigación, el silicato de circonio (ZrSiO_4), ha sido suministrado por la empresa GUZMÁN GLOBAL S.L (Nules, España). Mediante la molienda continua de arena de silicato de circonio se obtiene la granulometría necesaria. Los polvos presentan una pureza superior al 97.5%. En la Tabla III- 1 se muestra la composición química de los polvos obtenida a partir de fluorescencia de Rayos X (*equipo Axios Max 2,4 kW*) analizada por el fabricante.

Tabla III- 1. Composición química del polvo de circón %

ZrO_2	SiO_2	HfO_2	Al_2O_3	TiO_2	Fe_2O_3	P_2O_5	CaO	MgO
64.6	32.9	1.30	0.33	0.14	0.07	0.07	0.02	0.02

La caracterización de los polvos se ha basado en el análisis de la morfología, el tamaño de partícula y propiedades físico-químicas. La morfología se ha analizado mediante microscopía electrónica de barrido (*SEM Scanning Electron Microscopy*), el modelo del microscopio utilizado es Philips XL-30 con filamento de wolframio. La distribución del tamaño de partícula se ha obtenido utilizando un Mastersizer 2000 (*Malvern Instruments Ltd.*) equipado con la unidad de dispersión en húmedo Hydro2000, que permite obtener la distribución en volumen del tamaño de partícula a partir de pequeñas cantidades de polvo mediante la técnica de difracción de láser, regulada por la norma ISO 13320:2009 [1]. La dispersión del polvo se lleva a cabo en agua y mediante agitación continua a 2000 r.p.m el polvo se mantiene en suspensión. En la Figura III - 2 se muestran los resultados obtenidos mediante estas técnicas para el polvo de circón.

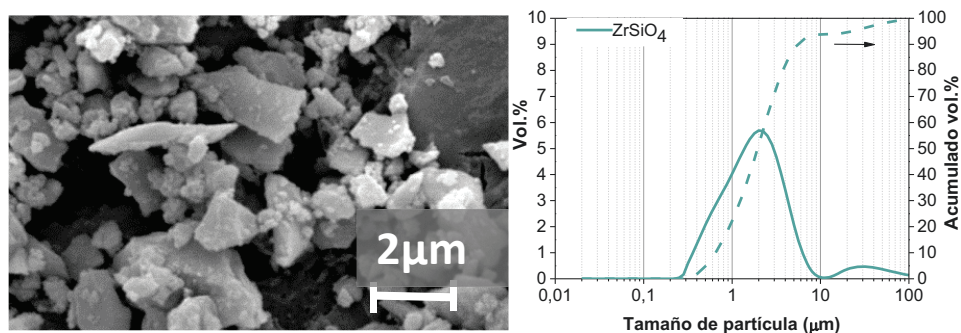


Figura III - 2. Morfología y distribución del tamaño de partícula de los polvos de ZrSiO_4

La densidad aparente (ρ_{ap}) y la densidad del polvo vibrado (ρ_{vib}) se determinaron siguiendo las normas ASTM B212-13 [2] y ASTM B527-06 [3] respectivamente. Estos valores se relacionan con la capacidad de empaquetamiento de los polvos y dependen de la naturaleza del polvo, la distribución del tamaño de partícula, la morfología del polvo y de la tendencia del polvo a aglomerarse. La densidad real (ρ_{real}) del polvo se obtuvo mediante el picnómetro de Helio Accupyc 1330 (Micrometrics). La superficie específica del polvo se ha obtenido con el equipo Micrometrics Gemini VIII BET. Un aumento en la superficie específica se puede relacionar con una cantidad mayor de ligante para cubrir la partícula.

Las propiedades analizadas del polvo de circonio objeto de estudio se resumen en la Tabla III- 2.

Tabla III- 2. Propiedades del polvo de circonio

Morfología	Angular
Densidad ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	4.59
Densidad aparente (% preal)	19.05
Densidad polvo vibrado (% preal)	31.26
Superficie específica ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	4.11
Distribución tamaño de partícula	$d_{50} \sim 1.94 \mu\text{m}$ $d_{90} \sim 5.49 \mu\text{m}$

Los *feedstocks*, por un lado deben tener la mayor carga de polvo posible y por otro, deben presentar propiedades reológicas adecuadas para poder fluir.

Los bajos valores de densidad aparente y vibrada respecto a la densidad real reflejan la baja capacidad de empaquetamiento de los polvos, directamente relacionada con la morfología y el tamaño de partícula.

Estas propiedades se alejan de las ideales típicas para los polvos empleados en moldeo por inyección. Los polvos recomendados para esta tecnología son esféricos y con una densidad vibrada superior al 50% de la real, como se detalló en la Tabla I-5. El proceso PIM se emplea principalmente para piezas de alto valor añadido, de alta precisión dimensional y unas propiedades competitivas, lo que viene asociado con el uso de polvos específicos que generalmente encarecen los costes del proceso. Sin embargo, se han desarrollado con éxito estudios de moldeo con inyección de polvos con materiales naturales o productos residuales de otros procesos, planteando así la viabilidad del proceso con polvos no ideales [4, 5].

3.2.2 Sistema ligante

Los polímeros que se emplean principalmente en el desarrollo de este sistema ligante son el acetato butirato de celulosa (CAB) como *backbone* y polietilenglicol (PEG) como polímero soluble en agua.

La etiqueta ecológica que va implícita con el desarrollo del nuevo sistema ligante (objeto de este trabajo investigación) se debe principalmente al uso de agua como disolvente del PEG, evitando disolventes nocivos. Además, el empleo del CAB se presenta como un potencial sustituto de los polímeros derivados del petróleo.

La celulosa es un polímero natural prometedor, sin embargo es insoluble y no se puede fundir, ya que degrada a menor temperatura que la de fusión. La esterificación de la celulosa induce solubilidad y permite la fusión. El acetato butirato de celulosa es un polímero termoplástico, rígido, con elevada temperatura de transición vítrea y excelentes propiedades mecánicas [6]. Es insoluble en agua y sus productos de degradación no son tóxicos ni dañinos [7]. El CAB presenta tres radicales diferentes, hidroxil, acetil y butiril, cuyos porcentajes pueden variar, modificando de este modo las propiedades del polímero [8].

El PEG es un polímero termoplástico con una estructura química simple. Posee baja inflamabilidad, baja toxicidad, es sencillo de adquirir comercialmente y es soluble en agua, incluso a temperatura ambiente [9]. Las fórmulas químicas de ambos polímeros se representan en la Figura III - 3.

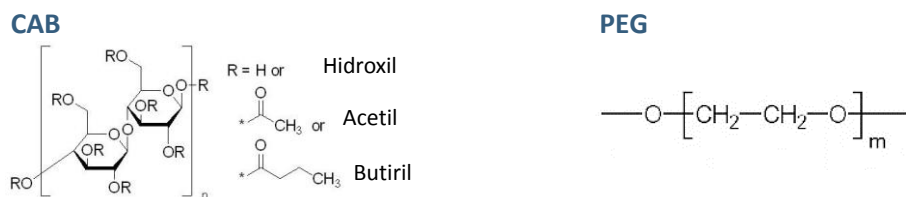


Figura III - 3. Formula química de los polímeros principales del sistema ligante

El estudio detallado del sistema ligante en desarrollo se basa en analizar la influencia del peso molecular de cada polímero en el proceso.

Por un lado, mayor peso molecular del polímero *backbone* (CAB) favorece la resistencia de los esfuerzos generados durante la etapa de eliminación del polímero soluble (PEG) manteniendo la forma de las muestras. Por otro lado, la solubilidad del polímero en el disolvente se favorece a menor peso molecular. Sin embargo, hay que tener en cuenta que pesos moleculares demasiado bajos podrían provocar la separación del polvo y el ligante. Por ello se ha considerado adecuado realizar el estudio de una combinación de todos ellos entre 1500 y 20000 g·mol⁻¹.

Como aditivos del sistema ligante se usan antioxidante y surfactante, fenotiacina (C₁₂H₉NS) y ácido esteárico (CH₃(CH₂)₁₆COOH), respectivamente.

Polímero	Fabricante	Nombre comercial	Peso Molecular	T _{fusión} °C
PEG	Sigma-Aldrich	PEG 20000	20K	45-50
		PEG 10000	10 K	58-61
		PEG 4000	4K	62-65
		PEG 1500	1.5K	63-66
CAB	Eastman	CAB381-0.1	20K	155-165
		CAB381-0.5	30K	155-165
Ácido esteárico	Panreac Química	-	-	-
Fenotiacina	Sigma-Aldrich	10H-Phenothiazine PTZ	-	-

3.2.3 Materiales comerciales

En este trabajo se está desarrollando un *feedstock* nuevo, basado en un sistema ligante nuevo y en unos polvos con propiedades alejadas de las convencionales para esta tecnología. Para comprender y evaluar el desarrollo del nuevo *feedstock*, se han empleado materiales comerciales con el fin de analizar la influencia de los polvos y del sistema ligante.

3.2.3.1 Al_2O_3 Nabalox®

El polvo comercial empleado con propiedades óptimas para moldeo por inyección ha sido polvo de alúmina (Nabalox® 625-10, Nabaltec). Como se puede observar en la Figura III - 4 presenta una morfología redondeada, una distribución de tamaño de partícula con un $d_{50} \sim 3.53 \mu\text{m}$ y un $d_{90} \sim 6.43 \mu\text{m}$. La superficie específica es $1.39 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

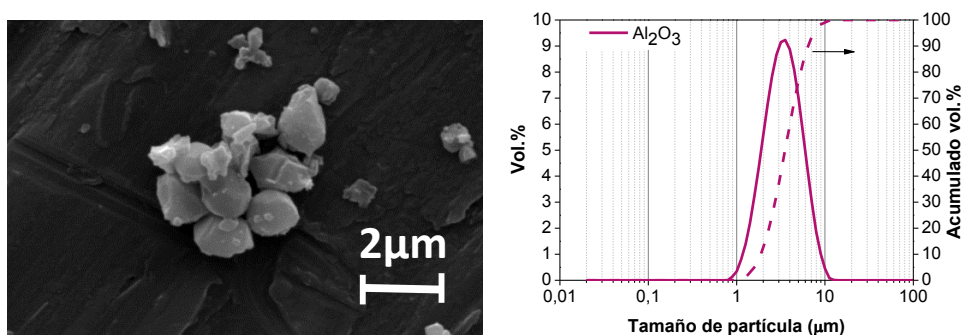


Figura III - 4. Morfología y distribución del tamaño de partícula de Al_2O_3 Nabalox®

3.2.3.2 Licomont®

El sistema ligante comercial es Licomont® (Clariant) soluble en agua, está basado en cera de polietileno y polietilenglicol. Se han combinado dos ligantes con diferente viscosidad para alcanzar una viscosidad adecuada para el proceso, el Licomont® EK 583 y el Licomont® EK 583 G con una viscosidad de 5500-6500 mPa·s y 1200-1500 mPa·s a 130°C.

3.3 TÉCNICAS EXPERIMENTALES Y METODOLOGÍA

3.3.1 Preparación y caracterización de los *feedstocks*

3.3.1.1 Preparación de los *feedstocks*

La preparación del *feedstock* para su optimización se llevó a cabo utilizando una mezcladora de rotores modelo Haake Rheocord 252p (*ThermoHaake*). Este equipo está constituido por dos rotores que giran en sentidos opuestos dentro de una cámara cerrada que puede alcanzar temperaturas de hasta 450°C. Todos los componentes están recubiertos de nitruro de titanio para evitar su desgaste por el rozamiento con los polvos metálicos y cerámicos que se utilizan en la tecnología de moldeo por inyección de polvos. La velocidad de giro de los rotores se puede seleccionar entre 10 y 100 r.p.m. lo que, teniendo en cuenta la geometría del equipo, proporciona velocidades de cizalla entre 10 y 150 s⁻¹ [10]. El volumen de la cámara de mezcla es de 69cm³. Durante la mezcla, es posible registrar la temperatura y el par de torsión. El par de torsión representa la fuerza que ejerce el motor para hacer girar los rotores durante el mezclado y se expresa en N·m. Este parámetro es proporcional a la viscosidad de la mezcla y aunque no proporciona su valor real, permite realizar comparaciones entre diferentes materiales. Para este tipo de comparaciones es preciso trabajar en las mismas condiciones de velocidad de giro de los rotores y temperatura.

Los parámetros de mezcla se seleccionaron en base a estudios previos [11]: (1) temperatura de mezclado de 160°C adecuada por ser superior a la temperatura de fusión de todos los componentes e inferior a la de inicio de degradación de todos ellos, (2) 50 r.p.m durante 60 minutos. Estos parámetros se han empleado en todos los ensayos de reometría de torque de este trabajo.

Las mezclas de los *feedstock* objeto de estudio de los Capítulos 6 y 7 se llevaron a cabo en una mezcladora con especificaciones similares a la anterior, modelo Plastograph W50EHT (*Brabender*).

Una vez realizada la mezcla, el *feedstock* se granula para continuar con los ensayos.

3.3.1.2 Análisis Térmico

Mediante análisis térmico en el equipo STA 6000 (*Perkin Elmer*), se han realizado termogravimetría (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC) simultáneamente, registrando la pérdida o ganancia en peso y el intercambio de calor ocurrido en un proceso. De este modo se analizan datos esenciales en el desarrollo de *feedstocks*, principalmente la temperatura de fusión o de inicio/fin de degradación.

Los ensayos de análisis térmico se han realizado en el rango 25-600°C, con el fin de analizar la degradación de los polímeros, a una velocidad de 10°C·min⁻¹ en atmósfera de aire para reproducir las condiciones del proceso.

3.3.1.3 Caracterización reológica de los feedstocks

La caracterización reológica de los *feedstocks* se realiza para conocer si el *feedstock* presenta la fluidez adecuada para la inyección. Es indispensable que el *feedstock* posea la viscosidad y el comportamiento reológico adecuado para el correcto llenado del molde. La viscosidad depende principalmente de la temperatura, la presión, la velocidad de cizalla y de las propiedades del *feedstock*, es por ello que la caracterización reológica por medio de un reómetro capilar se considera como la mejor aproximación para predecir el comportamiento de flujo de los *feedstocks* para moldeo por inyección de polvos [12]. Los principios básicos de la caracterización reológica se detallan en el apartado 1.2.5 del Capítulo 1.

En este trabajo, se han empleado dos reómetros capilares:

- Rheocap S20 (*Haake*), empleando un transductor de presión de 1400 bar situado a la entrada de la boquilla. El capilar tiene una longitud de 30 mm y un diámetro de 1 mm, con esta relación los datos aparentes son muy similares a los corregidos aplicando las correcciones de Bagley y Rabinowitsch (datos analizados en Capítulos 4 y 5).
- Rosand RH10 (*Malvern instruments*), reómetro con doble pistón, con el que se pudo obtener los datos de viscosidad corregida Bagley y Rabinowitsch. A partir de estas correcciones, se tiene en cuenta “los efectos de entrada en el capilar”, es decir, se tienen en cuenta la caída de presión originada por el repentino cambio de sección de la cámara al capilar; además se considera

que el perfil de velocidades no es una parábola para el caso de fluidos no newtonianos. La relación longitud:diámetro del capilar en cada cilindro es 16:1 mm y 0:1mm, y los transductores de presión son 30000psi y 10000psi, respectivamente (datos analizados en Capítulos 6 y 7).

I) Curvas de flujo y viscosidad

A partir de las curvas de flujo y viscosidad, se determina el valor de la viscosidad y el comportamiento reológico del material en función de la velocidad de cizalla. Las medidas de viscosidad se realizaron en un intervalo de velocidades de cizalla de $10\text{-}10^4\text{ s}^{-1}$, ya que las velocidades que se alcanzan durante el moldeo por inyección se encuentran en este rango [13]. Se realizan ensayos a diferentes temperaturas: 160, 170, 180 y 190°C.

II) Índice de flujo de la ley de potencias

Se realizó el ajuste de la ley de potencias de Ostwald de Waele [14] en la zona de la curva de flujo donde existía una dependencia lineal en el intervalo de velocidades de cizalla entre 100 y 10000 s^{-1} según la Ecuación 3.1.

$$\tau = k\dot{\gamma}^n \quad (3.1)$$

Donde τ es el esfuerzo de cizalla, $\dot{\gamma}$ es la velocidad de cizalla k es el índice de consistencia del fluido y n es el índice de flujo.

3.3.1.4 Evaluación de la homogeneidad

Partir de un producto homogéneo es fundamental para llevar a cabo un proceso con éxito. Determinar la homogeneidad con certeza es complicado, sin embargo, sí se puede detectar cuándo un producto es claramente heterogéneo. La homogeneidad de los *feedstocks* se ha analizado mediante:

I) Estudio de estabilidad de las curvas de torque

Una vez que se alcanza el estado estacionario en las curvas de torque durante la mezcla, se asume la obtención de un producto homogéneo [15]. Los parámetros de mezcla permanecen constantes: 160°C, 50 r.p.m durante 60 minutos.

II) Estudio de la densidad del *feedstock*

Analizando la dispersión de los valores de densidad obtenida con el picnómetro de Helio de diferentes porciones de un mismo lote de producción se puede analizar la homogeneidad. A menor dispersión en los valores de densidad más homogénea será la mezcla. Se han realizado 5 medidas por *feedstock*.

III) Reología capilar

Midiendo las fluctuaciones de la presión con el tiempo cuando se hace pasar la mezcla fundida a través de un capilar a una temperatura y velocidad determinadas, se puede determinar si el *feedstock* es homogéneo o no. Las medidas se obtuvieron a 160°C, con una velocidad de cizalla de 1000 s⁻¹ durante 200 segundos.

3.3.1.5 Optimización de la carga de polvo

La optimización de la carga de polvo en el sistema ligante es fundamental para obtener los mejores resultados al final del proceso. Son numerosas las técnicas que se han empleado para acotar la carga óptima del *feedstock*. Las condiciones de cada ensayo se encuentran esquematizadas en la Figura III - 12.

I) Reometría de torque

Las curvas de torque y temperatura en función del tiempo durante la etapa de mezcla pueden indicar un valor de carga crítica cuando presentan inestabilidades o no son capaces de alcanzar un valor constante al final de la etapa de mezcla. Se ha realizado un estudio de reometría de torque para diferentes cargas.

II) Densidad de los *feedstocks*

Comparando los valores teóricos de densidad de los *feedstocks* (calculados a través de la regla de las mezclas) con los obtenidos experimentalmente con el picnómetro de helio, se puede analizar la carga de polvo. Cuando los valores experimentales comienzan a alejarse de los teóricos, se ha excedido el valor de carga crítica.

III) Método de absorción en aceite

Con este método es posible determinar, mediante reometría de torque, el volumen mínimo de líquido necesario para cubrir las partículas de polvo y rellenar los huecos entre ellas. El procedimiento se basa en añadir aceite en incrementos a un volumen de polvo conocido, todo ello en la cámara de mezcla, a temperatura ambiente y con una velocidad de giro constante. El valor de torque máximo registrado, se corresponde con la carga crítica de polvo, la cual se puede obtener a través de la ecuación (3.2)

$$CCVP = \frac{V_p}{V_p + V_a} \quad (3.2)$$

Donde, $CCVP$ es la carga crítica en volumen de polvo, V_p es el volumen de polvo inicial introducido en la mezcladora y V_a es el volumen de aceite añadido cuando se alcanza el valor máximo de torque.

Este estudio se realizó introduciendo 25 cm³ de polvo de circón en la mezcladora con una velocidad de giro de los rotores de 40 r.p.m. Se añadieron incrementos de aceite de cacahuete de 1ml cada 5 min.

IV) Reología capilar: homogeneidad y efecto de la temperatura en la viscosidad

Mediante reología capilar se puede analizar la carga crítica, por un lado analizando la homogeneidad como se describe en el apartado 3.3.1.4-III para diferentes cargas, por otro, analizando el efecto de la temperatura en la viscosidad, mediante la energía de activación.

Como se detalla en el apartado 1.2.3.6 del Capítulo 1, la relación entre la temperatura y la viscosidad viene dada por la ecuación (3.3)

$$\eta(T) = \eta_0 \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (3.3)$$

Donde, η_0 es la viscosidad a la temperatura de referencia, E_a es la energía de activación, R la constante de los gases ideales y T la temperatura.

El valor mínimo de energía de activación indicará la mínima influencia de la temperatura en los valores de viscosidad. La obtención de los valores de viscosidad se lleva a cabo a una velocidad de cizalla constante de 1000 s^{-1} a cuatro temperaturas diferentes: 150, 160, 170 y 180°C para diferentes cargas de polvo 58, 60 y 62 vol.%.

Para llevar a cabo los ensayos de reología es necesario al menos la producción de dos lotes de *feedstock* mediante la mezcladora de rotores, es decir, unos 100 cm^3 de volumen de *feedstock*.

V) *Inspección radiográfica de las piezas en verde*

Por medio del análisis de radiografías obtenidas de las piezas en *verde*, se puede detectar la presencia de defectos internos. En las imágenes se puede analizar la diferencia de contrastes debida a los cambios de densidad. La inspección radiográfica de las piezas inyectadas se ha realizado mediante radiografías obtenidas con el tomógrafo *X-ray computer-assisted 3D microtomography scanner (Nanotom, Phoenix), nanofocus & 160kV x-ray source*. Este análisis se llevó a cabo en el instituto IMDEA Materiales. El análisis se ha llevado a cabo en la parte central de las piezas inyectadas con tres cargas de polvo (58, 60 y 62 vol.%), en muestras de $12 \times 12 \times 3 \text{ mm}$ con una resolución de $6.25 \mu\text{m}$ *voxel size*.

VI) *Contracción de las piezas sinterizadas*

Se ha llevado a cabo el estudio de la variación dimensional en las piezas sinterizadas en las dimensiones según la ecuación (3.4).

$$VD (\%) = \frac{d_s - d_v}{d_v} \cdot 100 \quad (3.4)$$

Donde d_v es la dimensión de la pieza en *verde* y d_s sinterizada.

VII) *Densidad de las piezas sinterizadas*

Se analiza la densidad de 5 piezas por carga. Ver apartado 3.3.6.2-II

VIII) Resistencia a flexión y módulo de weibull de las piezas sinterizadas

La resistencia a flexión se midió mediante un ensayo de flexión en tres puntos. En éste, la probeta se apoya sobre dos puntos y se aplica una carga en una zona equidistante a dichos puntos. La máquina utilizada para los ensayos de flexión en tres puntos es el modelo AG-1 de un equipo universal de ensayos mecánicos (*Shimadzu*) con una célula de carga de 1KN. Los ensayos se llevaron a cabo a una velocidad de $0.15 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ y con una distancia entre apoyos de 30mm. La resistencia se obtiene según la ecuación (3.5).

$$\sigma_{3ptos} = \frac{3 P L}{2 b h^2} \quad (3.5)$$

Donde P es la carga de ruptura, L es la distancia entre apoyos, b es el ancho de la pieza y h el espesor.

Las propiedades de los materiales cerámicos dependen significativamente de la presencia o ausencia de defectos, por lo que se analizaron 12 probetas para cada carga con el fin de obtener el módulo de Weibull, que relaciona la probabilidad de fallo con la tensión. La distribución de Weibull se describe según la ecuación (3.6).

$$P_f = 1 - \exp \left[-V_E \left(\frac{\sigma}{\sigma_\theta} \right)^m \right] \quad (3.6)$$

Donde P_f es la probabilidad de fallo de la probeta; V_E el volumen efectivo, es decir el volumen equivalente al que debería someterse una muestra en tensión, para que falle de manera similar la muestra en flexión; σ el esfuerzo aplicado sobre el material; σ_θ el esfuerzo característico, el cual se define como el esfuerzo uniforme para el cual la probabilidad de fallo es 0.6321 (es una propiedad del material sin significado físico); y m el módulo de Weibull, que define la dispersión de la distribución del esfuerzo.

Tomando logaritmos, la expresión anterior se reduce a la ecuación (3.7).

$$(\ln V_E - m \ln \sigma_\theta) + m \ln \sigma = \ln \left(\ln \left(\frac{1}{1 - P_f} \right) \right) \quad (3.7)$$

El primer término de la expresión es un valor constante para todas las muestras, por lo que simplificando la ecuación (3.7) se obtiene la ecuación de una recta (3.8)

$$b + mx = y \quad (3.8)$$

La probabilidad de fallo se obtiene a partir de la expresión 3.9

$$P_f(\sigma_i) = \frac{i - 0.5}{N} \quad (3.9)$$

Donde N es el número total de esfuerzos, $i=1,2,\dots,N$, σ el valor de los esfuerzos colocados en orden ascendente.

IX) Análisis superficie de fractura de las piezas sinterizadas

El análisis de fractura se llevó a cabo con un microscopio electrónico de barrido Philips XL-30 con filamento de wolframio. Las muestras fueron recubiertas con oro.

3.3.1.6 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

El análisis mediante FTIR ha permitido evaluar la mezcla obtenida del sistema ligante cuando se emplean polvos de circon (ZrSiO₄) o de alúmina (Al₂O₃). Se analiza la interacción entre las partículas de polvo y ligante, con el fin de evaluar si se han creado nuevos enlaces químicos entre ellos tras la etapa de mezcla.

Se prepararon pastillas de KBr de 13 mm de diámetro por 1 mm de espesor, con un peso total de 100 mg conteniendo un 1% en peso de muestra. Los espectros FTIR fueron adquiridos en el infrarrojo mediano, entre 4000 y 400 cm⁻¹ con una resolución de 2 cm⁻¹. Se realizaron 5 barridos por cada muestra.

Los espectros de absorción en el infrarrojo fueron adquiridos mediante un espectrofotómetro Spectrum GX FTIR (Perkin Elmer).

3.3.2 Producción de *feedstocks*

3.3.2.1 Extrusora doble husillo

Para volúmenes de producción de *feedstock* mayores que los obtenidos en la mezcladora, se emplea una extrusora de doble husillo modelo KETSE20 40 (*Brabender*). A diferencia de una mezcladora, la extrusora permite la producción en continuo, mayor velocidad de producción, tiempos de residencia más bajos (evitando la posible degradación del *feedstocks*) y mayores velocidades de cizalla, lo que conduce a un mejor mezclado de los componentes. Se realizan dos pasadas para favorecer la homogeneización del producto.

3.3.2.2 *Shear roll compactor*

Para una mayor producción de *feedstock* y una mejor homogeneización del producto), se lleva a cabo la producción en continuo en un equipo *shear roll compactor* modelo BSW135-1000 (*Bellaform*). Esta técnica de producción relativamente novedosa se basa en la utilización de dos rodillos paralelos calefactados con una geometría que hace que la mezcla de polvo - ligante pase entre ellos avanzando por el rodillo hasta que llega a su extremo donde se granula. Normalmente la distancia entre rodillos varía entre 5 y 7 mm donde se alcanzan altos esfuerzos de cizalla favoreciendo la mezcla [16]. Se llevan a cabo dos pasadas para obtener una mayor homogeneización del producto.

Se mezclan 5 Kg de polvo para cada *feedstock*. Para evitar pérdidas de polvo por volatilización, se realiza una premezcla en una mezcladora de palas en cámara cerrada LKII (*Linden*). Esta etapa se llevó a cabo siempre bajo las mismas condiciones, 160°C a 5 rpm en una cámara cerrada de 2L de volumen.

3.3.3 Moldeo por inyección

3.3.3.1 Inyección a baja presión

El estudio preliminar de inyección de nuevos *feedstocks* se realiza en una inyectora de baja presión semi-automática AB-400 (A.B. Machinery). Normalmente este equipo está destinado para el estudio de prototipos o a escala de laboratorio. A partir de un pequeño volumen de *feedstock* (100cm³ aproximadamente), se pueden obtener de manera rápida y sencilla piezas inyectadas. Se puede modificar la presión de inyección, el tiempo de inyección incluyendo la etapa de post-presión, la fuerza de cierre del molde y las temperaturas del molde y de inyección. Las dimensiones de las piezas obtenidas en esta inyectora son 59,5 x 8 x 4 mm.

3.3.3.2 Inyección a alta presión

Una vez que el desarrollo de *feedstocks* se encuentra en una etapa de investigación más avanzada, se produce mayor volumen de producto y se moldea en una inyectora de alta presión. En este trabajo de investigación se han empleado dos inyectoras de alta presión Allrounder 220-S (UC3M) / 320S (IKTS Dresde) (Arburg). La etapa de inyección se ha optimizado en función de los siguientes parámetros:

- Temperatura de inyección
- Temperatura del molde
- Volumen de dosificación
- Flujo de inyección
- Presión de inyección
- Post-presión
- Tiempo de enfriamiento

Mediante el ajuste de estos parámetros se obtienen piezas completas, con la misma masa y sin defectos superficiales.

Empleando la inyectora Allrounder 220-S se han obtenido piezas inyectadas de flexión de dimensiones 63 x 12 x 3 mm.

En la inyectora Allrounder 320-S, se ha llevado a cabo un estudio de inyección en diferentes moldes. En este trabajo se denominarán las piezas

como barras, disco, meandros y rejillas, representadas de izquierda a derecha en la Figura III - 5. Se han obtenido barras y discos de dos espesores (59.5 x 8 x 6), (59.5 x 8 x 4) y ($d=23.8$ e=6), ($d=23.8$ e=4), respectivamente, así como meandros y rejillas de dimensiones 79 x 50 x 5 mm.

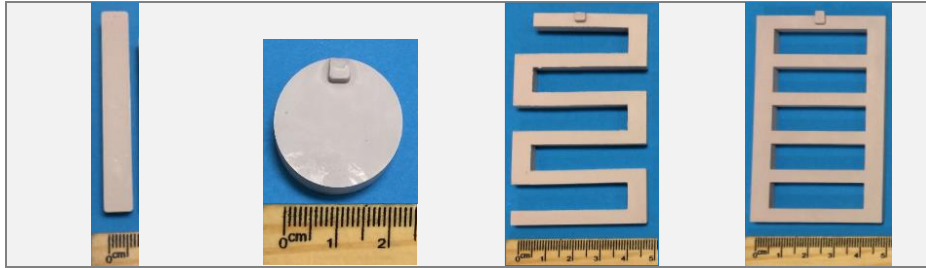


Figura III - 5. Piezas obtenidas en diferentes moldes con inyectora Allrounder 320S

3.3.4 Caracterización de piezas en verde

3.3.4.1 Evaluación de la homogeneidad

I) Densidad

Se han llevado a cabo medidas de densidad en el picnómetro de helio de diferentes zonas de una misma pieza, para comprobar la densidad de cada una de ellas. Cada pieza se ha dividido en cinco partes.

II) Análisis radiográfico

Se han analizado mediante radiografía diferentes piezas inyectadas de cada geometría con un tomógrafo modelo CT- compact (*Procon X-Ray*), el cual permite detectar la presencia de defectos internos y diferencias en la densidad.

III) Análisis de la superficie de fractura

A través del análisis de fractura de las piezas en verde, se pueden observar en la superficie de fractura defectos internos de inyección, la dispersión de las partículas de polvo o la presencia de aglomeraciones de sistema ligante. El análisis de fractura se llevó a cabo con un microscopio electrónico de barrido Philips XL-30 con filamento de wolframio. Las muestras fueron recubiertas con oro.

3.3.4.2 Resistencia en verde

Las medidas de resistencia a flexión se realizaron en el mismo equipo descrito en 3.3.1.5.VIII. Es necesario que las piezas presenten una resistencia en *verde* mínima para que puedan ser manipuladas en las etapas posteriores del proceso PIM. Este valor mínimo de resistencia es de 5 MPa [15].

3.3.5 Eliminación del sistema ligante

La eliminación del sistema ligante se ha desarrollado en dos etapas.

3.3.5.1 Eliminación por disolventes

La primera etapa consiste en la eliminación del polietilenglicol (PEG) en agua. Esta etapa se ha optimizado en base a los parámetros involucrados en el proceso: (1) temperatura del proceso, (2) temperatura inicial del agua y de las probetas, (3) acondicionamiento previo de las piezas en cámara climática controlando temperatura y humedad, (4) empleo de aditivos al disolvente y (5) agitación. Se ha realizado un estudio detallado de la etapa de eliminación en función del tiempo y la temperatura.

La selección de la temperatura del proceso viene limitada por el punto de ebullición del agua a presión atmosférica, aproximadamente 100°C. La cinética de eliminación es mayor a mayor temperatura, sin embargo una cinética demasiado alta puede colapsar el sistema y favorecer la aparición de defectos, por lo que las temperaturas de estudio son 40, 50 y 60°C.

La optimización del tiempo de inmersión es necesaria para asegurar que el agua ha tenido tiempo suficiente como para alcanzar el centro de la pieza y se ha logrado eliminar la mayor parte de PEG. Tras la inmersión en agua destilada, las piezas se someten a un ciclo de secado a 60°C durante tres horas.

Esta etapa se analiza mediante la variación dimensional tras la inmersión de las piezas en agua y tras el ciclo de secado en todas las direcciones. Y se analiza el porcentaje de PEG eliminado en función del tiempo para cada condición según la ecuación 3.10.

$$\%PEG\ eliminado = \frac{m_0 - m_s}{m_{PEG}} \cdot 100 \quad (3.10)$$

Donde m_0 es la masa inicial de la pieza, m_s es la masa de la pieza tras la inmersión en agua y el secado y m_{PEG} es la masa total de PEG de la pieza según la ecuación (3.11)

$$m_{PEG} = \frac{\%PEG \cdot m_0}{100} \quad (3.11)$$

Donde %PEG es el porcentaje en peso de PEG del *feedstock* y m_0 es la masa inicial de la pieza.

3.3.5.2 Degradación térmica

El CAB es insoluble en agua, por lo que su eliminación se lleva a cabo mediante un ciclo térmico. El diseño de los ciclos térmicos de eliminación se ha basado en los análisis térmicos de las piezas tras la inmersión en agua. Los ciclos de eliminación térmica se han llevado a cabo en un horno de debinding modelo GD-DC-50 (*Goceram*) bajo un flujo constante de aire.

Mediante termogravimetría se estudia la evolución de la etapa de eliminación del sistema ligante, comparando la pérdida de masa de una pieza inyectada (*verde*), de una pieza tras la etapa de disolución en agua, dónde se elimina la mayor parte del polímero soluble en agua (PEG), y de una pieza tras la etapa de eliminación térmica. Tras la eliminación térmica, se verifica la completa eliminación del sistema ligante al no registrarse pérdida de masa, como se puede observar a modo de ejemplo en la Figura III - 6.

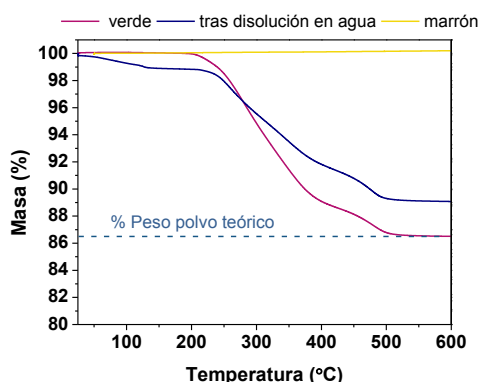


Figura III - 6. Termogravimetría de piezas inyectadas con un 60 vol.% de circón y licomont®, tras la etapa de inyección (*verde*), tras la disolución en agua y al finalizar la etapa de eliminación térmica (*marrón*)

3.3.6 Sinterización

3.3.6.1 Diseño ciclo sinterización

IV) Análisis térmico diferencial

En este estudio es fundamental confirmar si existen cambios de fase en el material cuando se somete a un ciclo térmico, ya que el objetivo es obtener circón puro tras los ciclos de sinterización.

El análisis térmico se lleva a cabo para identificar las transformaciones ocurridas en el material en función de la temperatura. En este estudio se realiza el análisis térmico diferencial (Differential Thermal analysis, DTA) en un equipo Netzsch STA 449 F1. Se han analizado muestras del material “en marrón” (es decir, tras la eliminación del sistema ligante) durante un ciclo térmico hasta 1600°C aire, a una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 20 °C·min⁻¹.

V) Dilatometría

Los ensayos de dilatometría se han llevado a cabo para cuantificar los cambios dimensionales que se producen durante un ciclo térmico programado en un dilatómetro modelo DIL 402E (Netzsch). Se han analizado probetas presinterizadas a 900°C. Los ensayos se han realizado en atmósfera de He desde temperatura ambiente hasta 1600°C con un tiempo de mantenimiento de 1h, aplicando una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 20 °C·min⁻¹.

3.3.6.2 Caracterización de las piezas sinterizadas

I) Difracción de Rayos X

La identificación de fases cristalinas presentes en el material sinterizado se realiza mediante la técnica de Difracción por Rayos X (XRD, X-Ray diffraction).

El difractómetro empleado es el modelo D2 PHASER Desktop XRD (Bruker), dotado con un detector Lynxene que permite una rápida adquisición de datos, el cual utiliza el método de dispersión de ángulos. La radiación empleada es la correspondiente a la línea K α del Cu y se miden ángulos de difracción (θ) en concordancia con la ley de Bragg. El análisis se ha realizado

a partir del polvo obtenido tras moler las muestras sinterizadas en un mortero de ágata, con el fin de analizar en material en conjunto, no sólo las fases presentes de manera superficial. Las medidas se han realizado en condiciones de tensión de 30 kV y de intensidad de 10 mA, para ángulos 2θ entre 20° y 80° con un paso de 0.03° . Para el análisis de los difractogramas obtenidos se ha empleado el programa X'Pert High Score Plus.

II) Densidad

La densidad de las piezas sinterizadas se ha determinado siguiendo la norma ASTM C373-14 [17].

Básicamente consiste en obtener:

- la masa en seco (m_s) tras secar las piezas a 150°C durante 24 horas
- la masa en agua (m_a) tras mantener las muestras inmersas en agua desionizada hirviendo y dejarlas enfriar durante 24 horas.
- la masa de la pieza saturada denominada en húmedo (m_h), tras retirar con un paño húmedo el agua de la superficie.

Mediante la ecuación (3. 12) se obtiene la densidad de las muestras. Se ha considerado una densidad de 0.997 g/cm^3 para el agua a 25°C .

$$\rho = \frac{m_s}{m_h - m_a} \cdot \rho_{\text{agua}} \quad (3. 12)$$

Los valores de densidad relativa se obtienen según (3. 13), donde la densidad teórica es el valor obtenido con el picnómetro de helio para el polvo de circón ($4.56 \text{ g}\cdot\text{cm}^3$).

$$\rho_{\text{rel}}(\%) = \frac{\rho}{\rho_{\text{teórica}}} \cdot 100 \quad (3. 13)$$

III) Análisis microestructural y tamaño de grano

El análisis de la microestructura se realizó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM *Scanning Electron Microscopy*). El modelo del microscopio es JEOL JSM-6010PLUS/LA equipado con una sonda que permite el análisis semicuantitativo de la composición mediante EDS (*Energy Dispersive*

Spectroscopy). El potencial utilizado para el análisis fue 20KV. Las probetas se recubrieron con una fina capa de Cr.

El análisis del tamaño de grano en este estudio se ha realizado a partir de las micrografías obtenidas por SEM. Una adecuada preparación de las muestras es fundamental para su posterior análisis.

Las piezas rectangulares se cortaron transversalmente y se embutieron en resina en frío. Después, fueron desbastadas con lijas de SiC partiendo de un tamaño abrasivo de 180 hasta un tamaño de 1000 y se pulieron con suspensiones de diamante. El desbaste y el pulido de las piezas se realizó de forma automática en un equipo modelo EcoMet® 250 de la marca Buehler, donde se podía controlar la velocidad de giro de paño de pulido y del cabezal donde se encontraban las muestras así como la fuerza que ejercía el cabezal en los paños. Tras ajustar el procedimiento de pulido se establecieron los parámetros descritos en la Tabla III- 3.

Tabla III- 3. Parámetros del procedimiento optimizado para el pulido de las muestras de circón sinterizado

Suspensión con polvo de diamante (μm)	Tiempo (min)	Giro del plato/cabezal (r.p.m.)	Fuerza (N)
70	5	250/30	15
30	5	250/30	15
9	10	100/30	12
3	15	100/30	10
1	15	100/30	10

Una vez pulidas, es necesario desembutirlas de la resina, ya que el revelado del borde de grano en este estudio de circón se lleva a cabo mediante ataque térmico. Para ello se hacen unas marcas en la resina con un cúter en los vértices y se calientan hasta 180°C para que se reblandezca. En caliente, se pueden extraer las muestras sin tocar la superficie objeto de estudio.

El ataque térmico de los materiales cerámicos se suele realizar a una temperatura un 10% inferior a la de sinterización. Las condiciones del tratamiento térmico seguido para revelar los bordes de grano se encuentran en la Tabla III- 4.

Tabla III- 4. Condiciones del ataque térmico para revelar los bordes de grano

Temperatura sinterización (°C)	Temperatura tratamiento térmico(°C)	Tiempo (min)
1450	1400	15
1500	1450	5
1550	1500	5

Como se puede observar, las temperaturas del tratamiento térmico son muy cercanas a las de sinterización, 50°C por debajo de éstas. Ha sido necesario aproximarse a dichas temperaturas, ya que el circonio es un material que requiere temperaturas muy altas para que se inicien los mecanismos de difusión y si se realizaba a temperaturas un 10% menores que la de sinterización, no eran suficientes para revelar la microestructura, especialmente en el caso de 1450°C, como puede observarse, a modo de ejemplo, en la Figura III - 7.

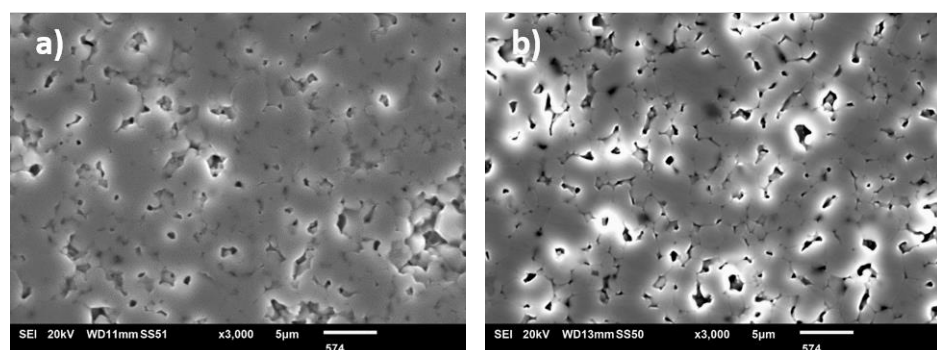


Figura III - 7. Micrografías obtenidas tras un ataque térmico (a) 1350°C - 5 min (b) 1400°C - 15 min.

El análisis del tamaño de grano se ha realizado con el fin de comprobar si ha existido un crecimiento exagerado de los granos y compararlo entre las diferentes condiciones de estudio. Los métodos tradicionales de obtención del tamaño de grano se basan en las normas ISO 643:2003 [18] y ASTM E112 [19]. El uso de MATLAB como software de análisis de imagen ha sido ampliamente estudiado [20] pero ha sido recientemente cuando se ha usado la función Linecut para la obtención del tamaño de grano mediante la técnica de interceptación de un segmento lineal siguiendo la norma ASTM E112 [21]. Mediante esta función, se puede fijar el número de líneas de intercepción, se

calcula el número de granos que la interceptan obteniendo una distribución del tamaño de grano.

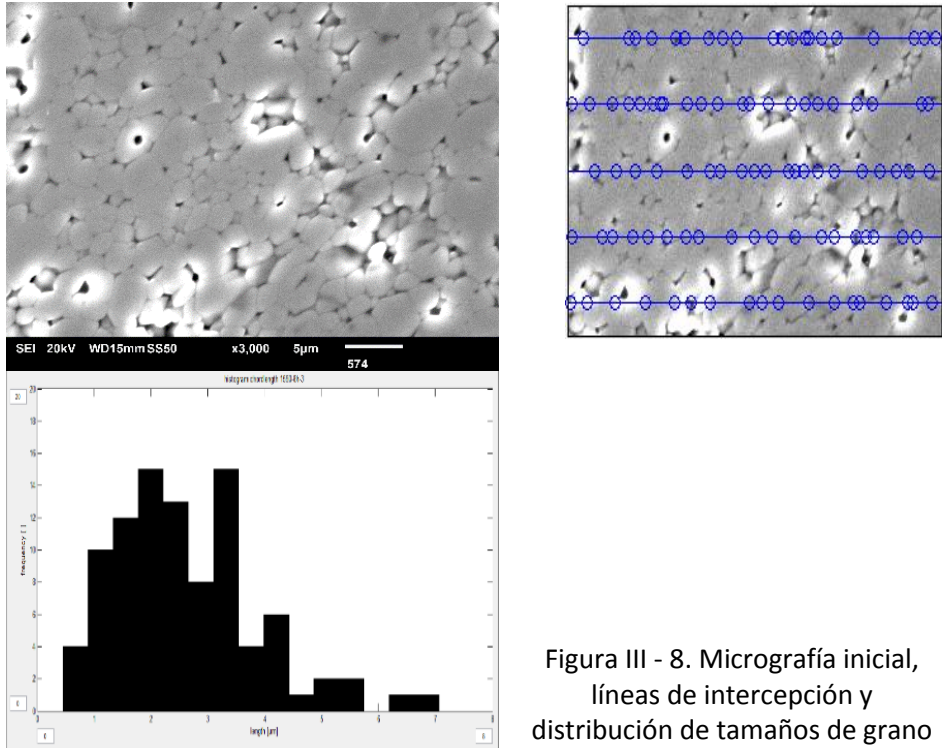


Figura III - 8. Micrografía inicial, líneas de intercepción y distribución de tamaños de grano

En este estudio se ha analizado el tamaño de grano en cinco micrografías para cada condición de estudio. Se han obtenido unos valores medios a partir de la frecuencia acumulada de cada una de ellas.

IV) Porosidad

El porcentaje de porosidad se ha contrastado mediante dos métodos diferentes:

a) Según la norma ASTM C373-14 [17] (ver apartado 3.3.6.2 II)

Con las masas obtenidas de las muestras en las diferentes condiciones, se puede obtener la porosidad abierta según la fórmula (3. 14).

$$\delta_{abierto}(\%) = \frac{m_h - m_s}{m_h - m_a} \cdot 100 \quad (3. 14)$$

Donde m_h es la masa en húmedo, m_s la masa en seco y m_a la masa en agua.

La porosidad cerrada se obtiene mediante la diferencia entre la porosidad total obtenida a partir de la densidad relativa y la porosidad abierta, según la ecuación (3. 15).

$$\delta_{cerrada}(\%) = (100 - \rho_{rel}) - \delta_{abierta} \quad (3. 15)$$

b) Mediante análisis de imagen

Las micrografías obtenidas por SEM se han analizado mediante el software libre de análisis de imagen ImageJ (Image Processing and Analysis in Java)[22]. A partir de una imagen en escala de grises, se ha obtenido el porcentaje de píxeles correspondientes a los poros, representados en la Figura III - 9 en color rojo. Se han analizado 10 imágenes por condición a diferentes aumentos.

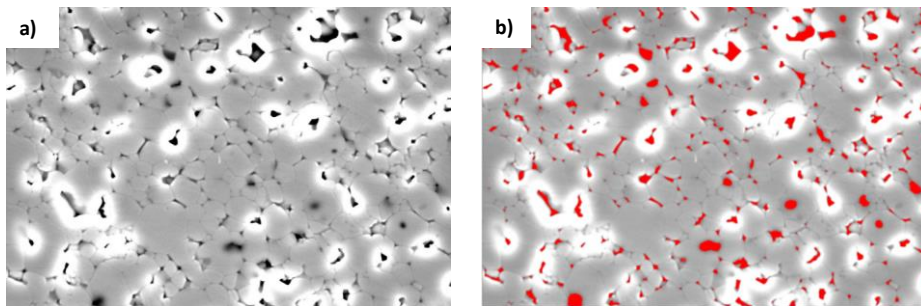


Figura III - 9. a) Micrografía original en escala de grises b) píxeles en color rojo correspondientes a las zonas con porosidad

V) Variación dimensional

La variación dimensional se refiere al cambio longitudinal entre la muestra sinterizada y la muestra en *verde*. Esta variación también se ha calculado para el espesor y la anchura de las muestras, y de esta forma tener la variación dimensional en las tres direcciones.

$$VD(\%) = \frac{l_{sinterizado} - l_{verde}}{l_{verde}} \quad (3. 16)$$

VI) Propiedades mecánicas

a) Dureza

Las medidas de dureza Vickers se realizaron en un durómetro universal de la marca Zwick/Roel Indentec modelo 6030LKV siguiendo la norma ASTM C1327 [23], aplicando una carga de 5 Kg durante 10 segundos (HV5/10). Se realizaron 5 indentaciones por muestra ensayada. Las muestras estaban previamente embutidas y pulidas.

b) Tenacidad a la fractura

Son numerosos los estudios de obtención de la tenacidad a la fractura de materiales frágiles a partir de los ensayos de dureza tipo Vickers. El método de fractura por indentación, es ampliamente utilizado ya que es un método fácil, rápido y la preparación de las muestras de ensayo es muy sencilla. Sin embargo, su precisión es muy cuestionada. Por un lado, en la literatura existen multitud de modelos para su determinación y las ecuaciones involucradas dependen de constantes de calibración calculadas a partir de los resultados obtenidos por otros métodos de medida de tenacidad para diversos materiales. Por otro lado, en ocasiones no es sencillo ni preciso realizar la medida de la longitud de las grietas generadas, lo que puede inducir errores [24, 25], sin embargo, es muy útil para conocer el orden de magnitud de los valores de tenacidad.

Una de las ecuaciones más empleada en estudios previos es la ecuación (3. 17)

$$K_{IC} = \delta \left(\frac{E}{H} \right)^{1/2} \frac{P}{c^{3/2}} \quad (3. 17)$$

Donde, δ es la constante de calibración, E el módulo de Young, H la dureza, P la carga aplicada en la indentación y c la longitud de las grietas.

El valor de la constante de calibración δ según los estándares japoneses (JIS *Japanese Industrial Standar*) en la ecuación (3. 17), es 0.018 [26]. Sin embargo, presenta un valor ligeramente inferior, 0.016, para el modelo de Antis et al., uno de los más utilizados [27].

Para obtener la tenacidad a la fractura mediante la ecuación (3. 17) es necesario estimar el módulo de Young en función de la porosidad. La determinación de la tenacidad es una estimación para conocer el orden de magnitud en el que se encuentra.

La estimación del módulo de Young en función de la porosidad se ha realizado según la ecuación (3. 18)[28].

$$E = E_0(1 - 1.9P + 0.9P^2) \quad (3. 18)$$

Donde E_0 es el módulo de Young teórico para el material completamente denso (244GPa) y P la porosidad.

Generalmente, se acepta la aproximación a 25 de la relación entre E/H , un valor promedio para materiales cerámicos [29]. De este modo, no es necesario estimar el módulo de Young en función de la porosidad mediante la ecuación (3. 18).

Finalmente, existe una ecuación a partir de la cual se puede obtener la tenacidad a la fractura a partir de la carga y la longitud de las grietas (3. 19) [30].

$$K_{IC} = 0.0752 \frac{P}{c^{3/2}} \quad (3. 19)$$

Donde, P la carga aplicada en la indentación y c la longitud de las grietas.

En este estudio, se ha estimado la tenacidad a la fractura de las muestras sinterizadas a tres temperaturas (1450°C, 1500°C y 1550°C) durante un ciclo isoterma de 8 horas. La estimación del valor de tenacidad a la fractura se ha realizado mediante las tres ecuaciones indicadas (3. 17)(3. 18)(3. 19) y aplicando dos constantes de calibración para la primera de ellas. Los parámetros del ensayo de dureza están descritos en el apartado anterior. La longitud de las grietas se ha determinado a partir de las imágenes obtenidas de las huellas de indentación por microscopía óptica (Figura III - 10) empleando programa *ImageJ*. Se empleó un microscopio óptico con cámara de alta resolución acoplada Olympus GX71 que permite tomar imágenes a distintos aumentos.

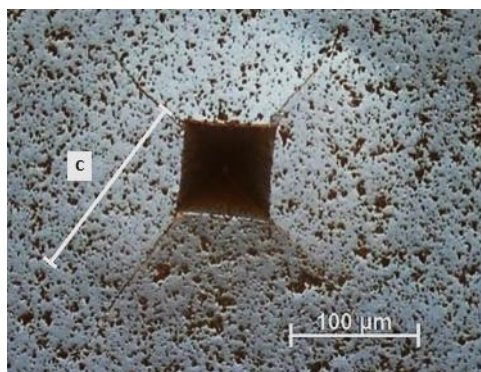


Figura III - 10. Imagen obtenida con el microscopio óptico de la huella de indentación tras el ensayo de dureza HV5/10

c) Resistencia a flexión

Los defectos presentes en los materiales cerámicos afectan directamente a la resistencia que presentan, por lo que se han realizado medidas de resistencia mediante ensayos de flexión en 3 y en 4 puntos. La resistencia a flexión o el módulo de ruptura calculado en el ensayo en tres puntos se determina en una zona muy limitada, ya que el momento máximo se produce en el centro de la probeta. Para tener en cuenta la heterogeneidad que presentan los materiales cerámicos, es recomendable realizar el ensayo de flexión con cuatro puntos, ya que el momento de flexión entre los apoyos es constante ensayando un mayor volumen de material.

La resistencia a flexión de las piezas sinterizadas en condiciones óptimas (1550°C-8h) se ha analizado mediante flexión en 3 puntos con el equipo descrito en 3.3.1.5.VIII y mediante flexión en 4 puntos en un equipo Instron 8562 con una célula de carga de 5KN, velocidad 0.5 mm·min⁻¹ con una distancia entre apoyos de 25mm. La resistencia a flexión en 4 puntos se obtiene mediante la ecuación 3.20.

$$\sigma_{3ptos} = \frac{3 P L}{4 b h^2} \quad (3.20)$$

Donde P es la carga de ruptura, L es la distancia entre apoyos, b es el ancho de la pieza y h el espesor.

d) Módulo de Young

El módulo de Young de las piezas sinterizadas en condiciones óptimas (1550°C-8h), se ha obtenido mediante la medida de las frecuencias de resonancia del material en una geometría determinada. Esta técnica tiene la ventaja de ser muy sencilla y no destructiva. Consiste en medir la frecuencia de resonancia del material tras una excitación puntual leve. Se utilizó el equipo Grindosonic MK5 que mide las frecuencias de resonancia de los materiales siguiendo la norma ASTM E1875-13 [31].

Con el fin de facilitar el procedimiento experimental desarrollado en este trabajo y completar la información previamente descrita, en las figuras de Figura III - 11 a Figura III - 16 se representan esquematizados todas las etapas y sus condiciones de ensayo para cada capítulo.

3.4 ESQUEMAS DEL PROCESO EXPERIMENTAL POR CAPÍTULOS DE RESULTADOS

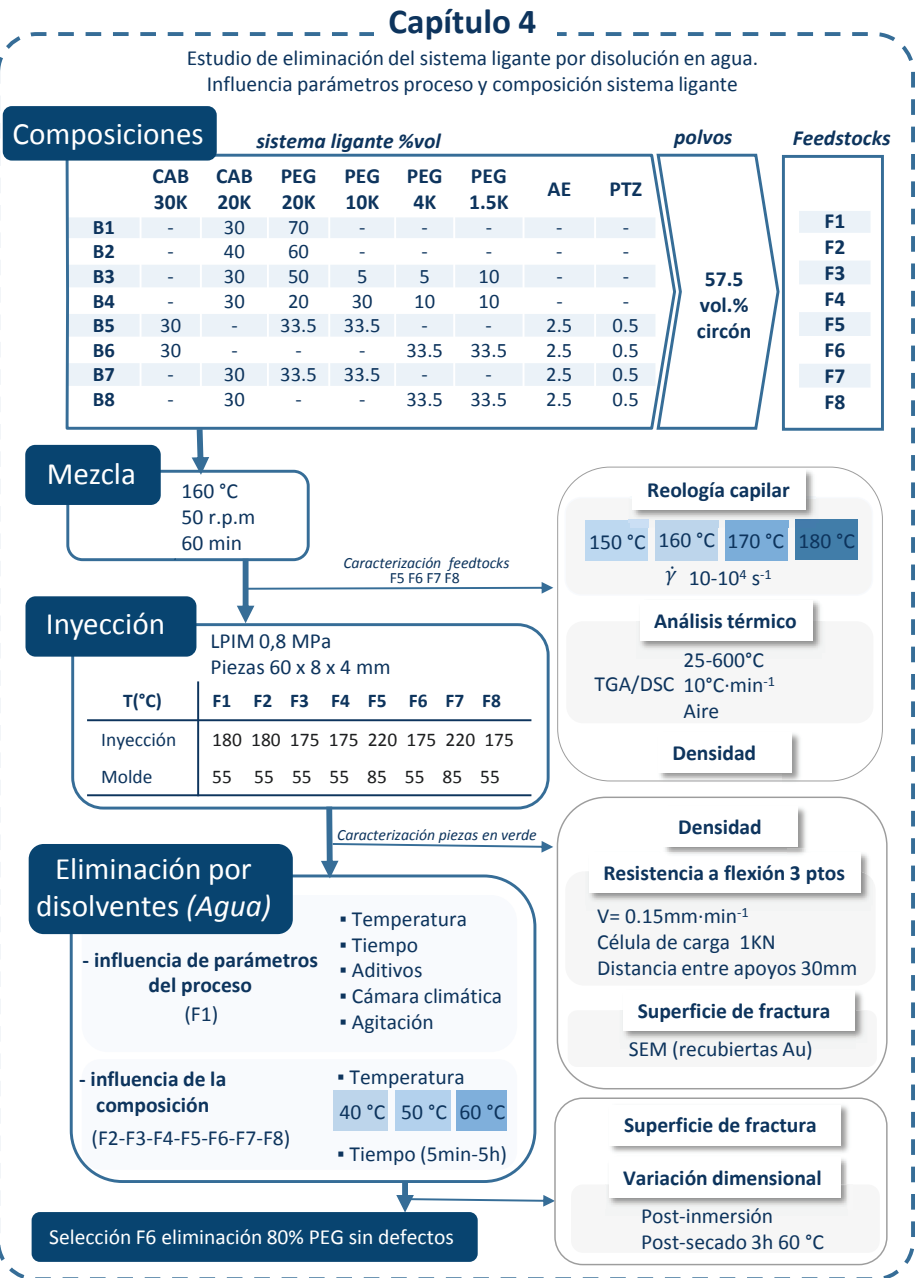


Figura III - 11. Esquema del Capítulo 4

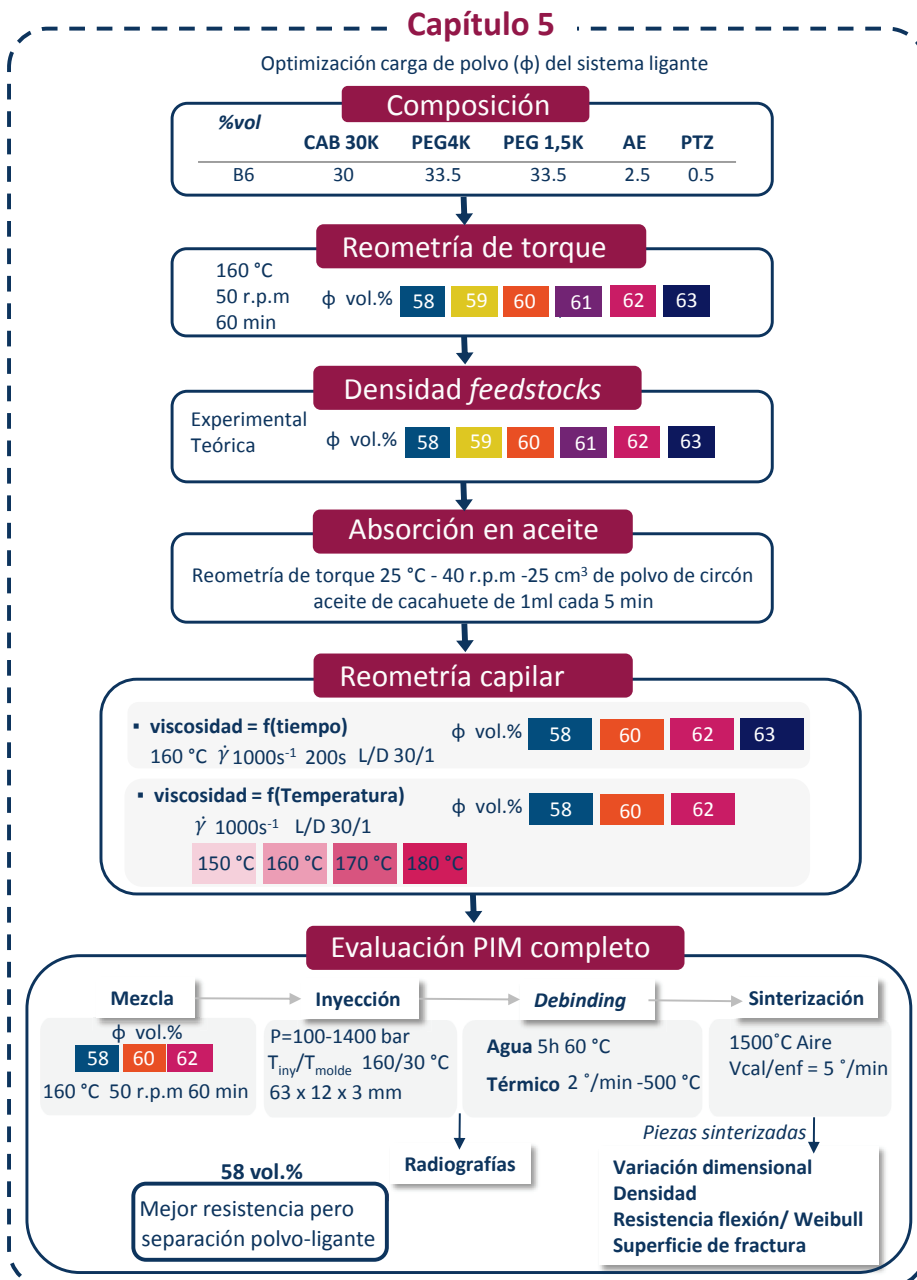


Figura III - 12. Esquema del Capítulo 5

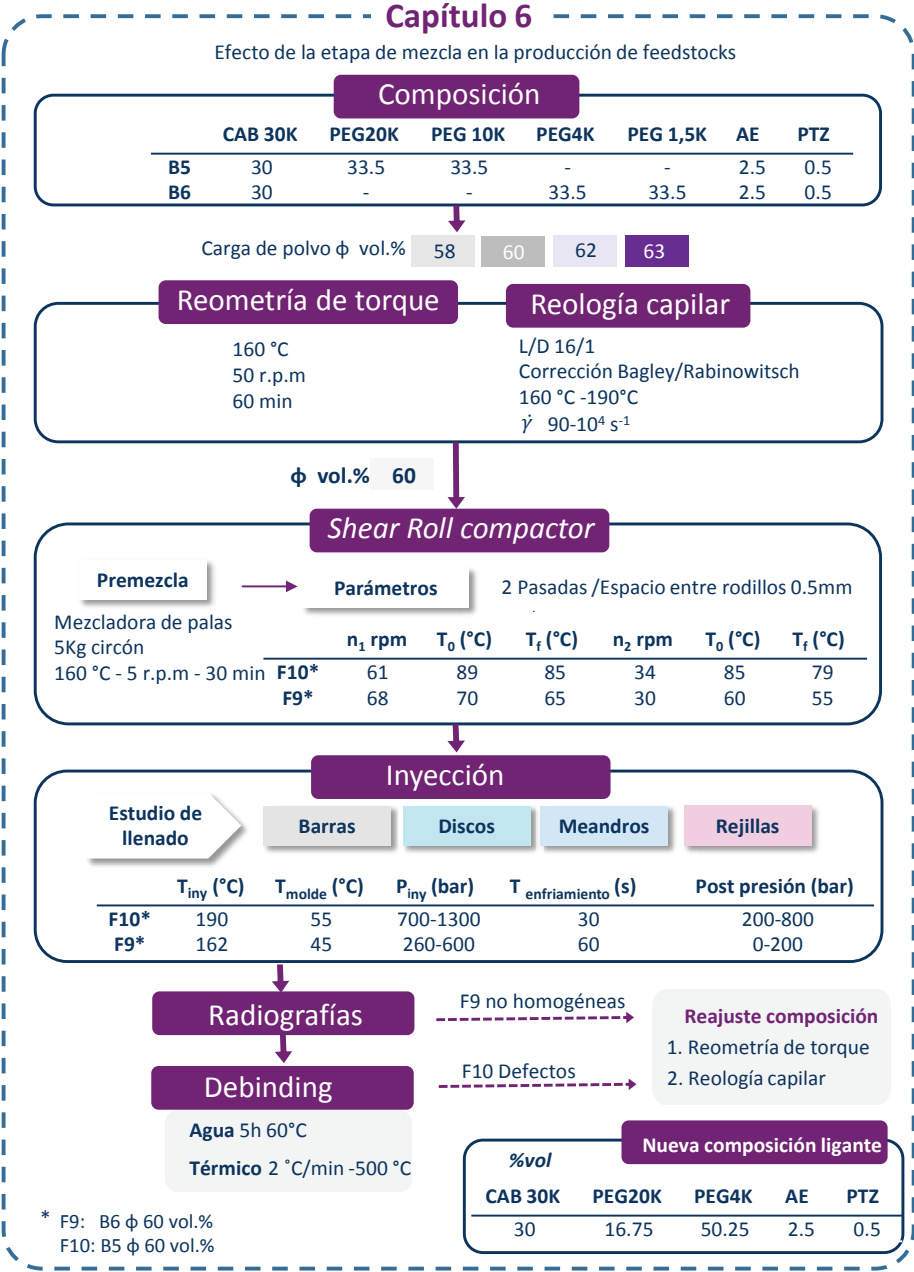


Figura III - 13. Esquema del capítulo 6

Capítulo 7

Desarrollo del PIM utilizando el feedstock optimizado. Comparación con ligante y polvo comercial

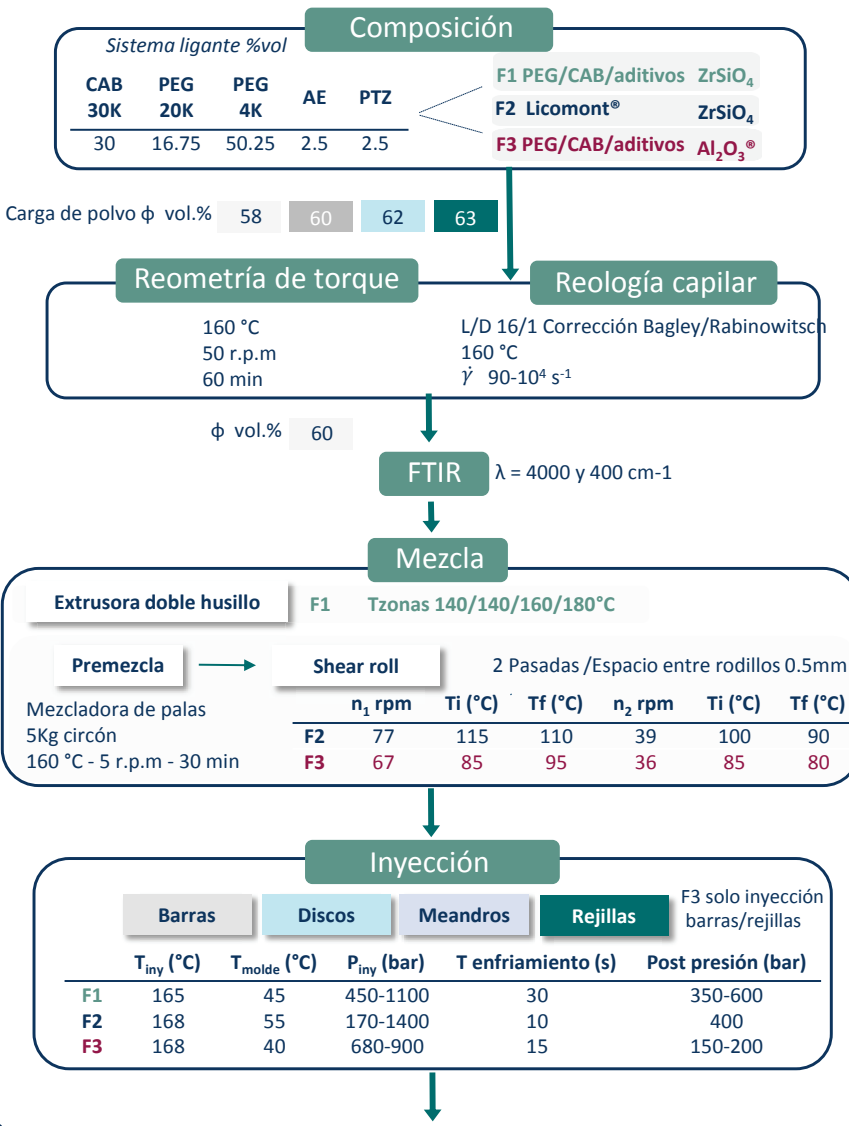


Figura III - 14. Esquema del Capítulo 7- Parte 1

Capítulo 8

Optimización sinterización

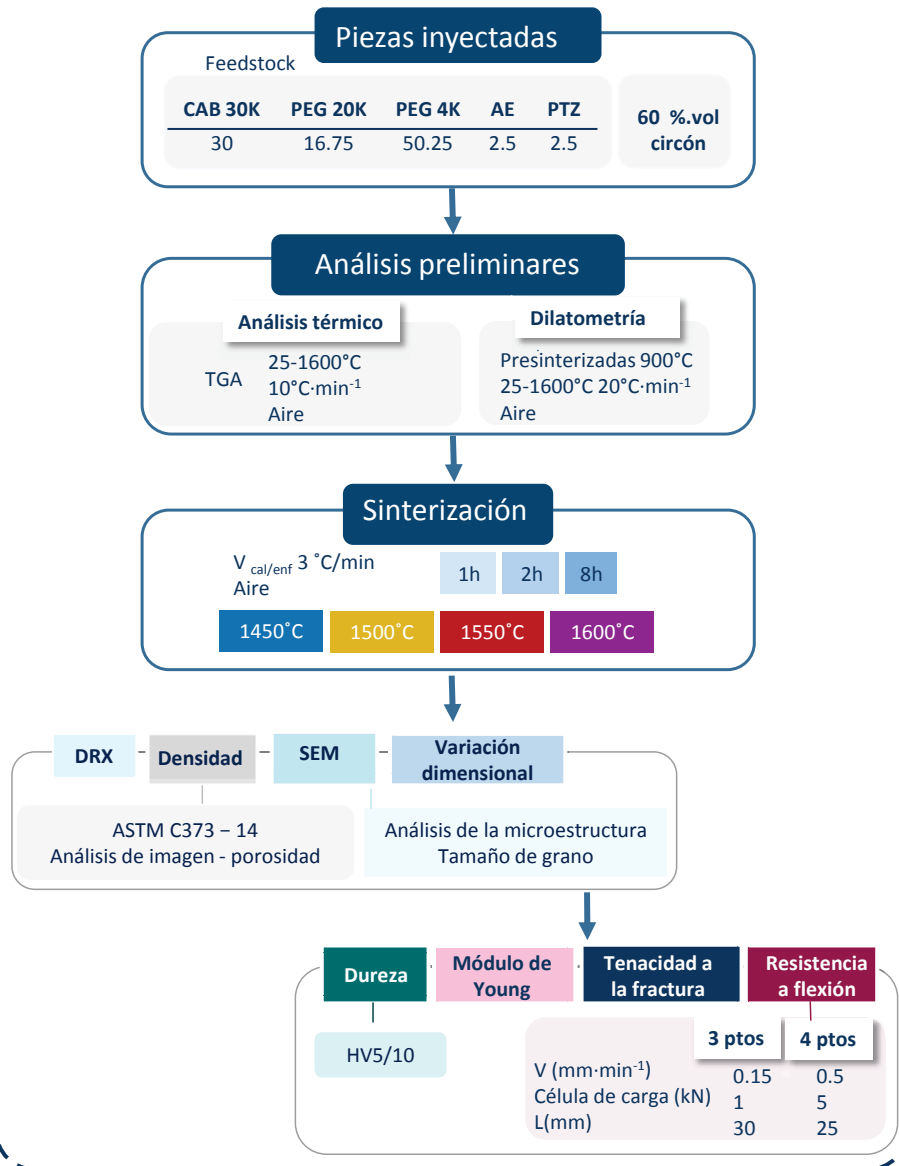


Figura III - 16. Esquema del Capítulo 8

3.5 REFERENCIAS

1. *ISO 13320:2009. Particle size analysis. Laser diffraction methods* International Organization for Standardization, 2009
2. *ASTM B212 - 13. Standard Test Method for Apparent Density of Free-Flowing Metal Powders Using the Hall Flowmeter Funnel*, American Society for Testing and Materials (ASTM), 2013
3. *ASTM B527 - 06. Standard Test Method for Determination of Tap Density of Metallic Powders and Compounds*, American Society for Testing and Materials (ASTM), 2006
4. I. Agote, A. Odriozola, M. Gutierrez, A. Santamaría, J. Quintanilla, P. Coupelle and J. Soares, *Rheological study of waste porcelain feedstocks for injection moulding*. Journal of the European Ceramic Society, 2001. 21(16) pp. 2843-2853 [http://dx.doi.org/10.1016/S0955-2219\(01\)00210-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0955-2219(01)00210-2)
5. F. M. Barreiros and M. T. Vieira, *PIM of non-conventional particles*. Ceramics International, 2006. 32(3): pp. 297-302 <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2005.03.006>
6. C. Xing, H. Wang, Q. Hu, F. Xu, X. Cao, J. You and Y. Li, *Mechanical and thermal properties of eco-friendly poly(propylene carbonate)/cellulose acetate butyrate blends*. Carbohydrate Polymers, 2013. 92(2): pp. 1921-1927 <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.11.058>
7. P. E. Gongwer, H. Arisawa and T. B. Brill, *Kinetics and products from flash pyrolysis of cellulose acetate butyrate (CAB) at 460–600°C*. Combustion and Flame, 1997. 109(3): pp. 370-381 [http://dx.doi.org/10.1016/S0010-2180\(96\)00188-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0010-2180(96)00188-5)
8. K. Kamide, *Cellulose and cellulose derivatives*. (Elsevier, 2005).
9. S. Zalipsky, *Chemistry of polyethylene glycol conjugates with biologically active molecules*. Advanced Drug Delivery Reviews, 1995. 16(2–3): pp. 157-182 [http://dx.doi.org/10.1016/0169-409X\(95\)00023-Z](http://dx.doi.org/10.1016/0169-409X(95)00023-Z)
10. E. R. Senín, *Desarrollo del proceso de moldeo por inyección de polvos para la obtención de ferritas blandas utilizando sistemas ligantes termoplásticos y termoestables*. Tesis Doctoral, Departamento de Ciencia e Ingeniería de los Materiales e Ingeniería Química de la Universidad Carlos III de Madrid, Leganés, 2007. pp.

11. J. Hidalgo, A. Jiménez-Morales and J. M. Torralba, *Torque rheology of zircon feedstocks for powder injection moulding*. Journal of the European Ceramic Society, 2012. 32(16): pp. 4063-4072
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2012.06.023>
12. B. Hausnerová, *Rheological characterization of powder injection molding compounds*. Polimery, 2010. 55(1): pp. 3-11
13. R. M. German, *Powder Injection Molding*. (Metal Powder Industries Federation, 1990).
14. A. De Waele, *Viscosimetry and plastometry* Journal of Oil and Colour Chemists 1923. 6: pp. 33-80
15. R. M. German and A. Bose, *Injection Molding of Metals and Ceramics*. (Metal Powder Industries Federation, 1997).
16. F. Sommer, H. Walcher, F. Kern, M. Maetzig and R. Gadow, *Influence of feedstock preparation on ceramic injection molding and microstructural features of zirconia toughened alumina*. Journal of the European Ceramic Society, 2014. 34(3): pp. 745-751
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.09.020>
17. *ASTM C373-14a, Standard Test Method for Water Absorption, Bulk Density, Apparent Porosity, and Apparent Specific Gravity of Fired Whiteware Products, Ceramic Tiles, and Glass Tiles*, American Society for Testing and Materials (ASTM), 2014
18. *UNE-EN ISO 643:2013 Aceros. Determinación micrográfica del tamaño de grano aparente*, Asociación Española de Certificación y Normalización (AENOR), 2013
19. *ASTM E112-13, Standard Test Methods for Determining Average Grain Size*, American Society for Testing and Materials (ASTM), 2013
20. A. Hussain, A. M. Muad, I. Ahmad and C. H. Azhari, *MATLAB based image analysis software for characterization of microstructure materials*. Semiconductor Electronics. Proceedings, 2002. pp. 500-504
<http://dx.doi.org/10.1109/SMELEC.2002.1217873>

21. J. J. Bhattacharyya, S. R. Agnew and G. Muralidharan, *Texture enhancement during grain growth of magnesium alloy AZ31B*. Acta Materialia, 2015. 86(0): pp. 80-94 doi:10.1016/j.actamat.2014.12.009
22. Image J software <http://rsbweb.nih.gov/ij/>. (2015)
23. *ASTM C1327-15, Standard Test Method for Vickers Indentation Hardness of Advanced Ceramics*, American Society for Testing and Materials (ASTM), 2015
24. C. B. Ponton and R. D. Rawlings, *Vickers indentation fracture toughness test Part 1 Review of literature and formulation of standardised indentation toughness equations*. Materials Science and Technology, 1989. 5(9): pp. 865-872 <http://dx.doi.org/10.1179/mst.1989.5.9.865>
25. C. B. Ponton and R. D. Rawlings, *Vickers indentation fracture toughness test Part 2 Application and critical evaluation of standardised indentation toughness equations*. Materials Science and Technology, 1989. 5(10): pp. 961-976 <http://dx.doi.org/10.1179/mst.1989.5.10.961>
26. J. S. A. Japanese Industrial Standard JIS R 1607, *Testing Methods for Fracture Toughness of High-Performance Ceramics*. . (1990).
27. G. Anstis, P. Chantikul, B. R. Lawn and D. Marshall, *A Critical Evaluation of Indentation Techniques for Measuring Fracture Toughness. I.--Direct Crack Measurements*. Journal of the American Ceramic Society, 1981. 64(9): pp. 533-538 <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1981.tb10320.x>
28. R. L. Coble and W. D. Kingery, *Effect of Porosity on Physical Properties of Sintered Alumina*. Journal of the American Ceramic Society, 1956. 39(11): pp. 377-385 <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1956.tb15608.x>
29. J. Dusza and P. Sajgalik, *Fracture toughness and strength testing of ceramic composites*. Handbook of advanced materials testing(A 95-20351 04-23), New York, Marcel Dekker, Inc.(Materials Engineering., 1995. 9: pp. 399-435
30. A. G. Evans and E. A. Charles, *Fracture toughness determinations by indentation*. Journal of the American Ceramic Society, 1976. 59(7-8): pp. 371-372 <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1976.tb10991.x>

31. *ASTM E1875-13, Standard Test Method for Dynamic Young's Modulus, Shear Modulus, and Poisson's Ratio by Sonic Resonance*, American Society for Testing and Materials (ASTM), 2013

Capítulo 4

Estudio de eliminación del sistema ligante por disolución en agua. Influencia de los parámetros del proceso y de su composición

4.1 INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES	105
4.1.1 Polietilenglicol. Sistemas ligantes solubles en agua	105
4.1.2 Mecanismos de eliminación con disolventes	107
4.1.3 Influencia de los parámetros de proceso y composición del ligante en el <i>debinding</i>	109
4.2 ESTUDIO DE LA ELIMINACIÓN DEL SISTEMA LIGANTE	111
4.2.1 Influencia de los parámetros del proceso y de la composición del sistema ligante	112
4.2.2 Optimización de la composición en función de los pesos moleculares	116
4.3 CONCLUSIONES PARCIALES.....	131
4.4 REFERENCIAS	134

Estudio de eliminación del sistema ligante por disolución en agua. Influencia de los parámetros del proceso y de su composición

El empleo de sistemas ligantes multicomponentes permite llevar a cabo su eliminación o *debinding* en dos etapas, reduciendo considerablemente los tiempos de proceso e implicando un ahorro de costes. En la primera etapa, se lleva a cabo la eliminación por disolución del componente soluble del sistema ligante (*solvent debinding*) y en la segunda se realiza la eliminación del polímero restante ya que éste es insoluble en los disolventes usados mediante degradación térmica (*thermal debinding*). Tras la eliminación con disolventes, se genera una red interconectada de poros en la pieza a través de la cual, los gases producidos en la degradación posterior pueden escapar hacia el exterior con mayor facilidad sin distorsionarla, por lo que la cinética de degradación térmica puede ser mayor. Sin embargo, se trata de la etapa más crítica del proceso debido a la posible aparición de defectos. Para que esta etapa se desarrolle con éxito, es necesario controlar muchos parámetros. La aparición de defectos en la primera etapa es especialmente sensible a la calidad del *feedstock* (sistema ligante y polvos), a la composición del sistema ligante y a los parámetros involucrados en el proceso.

4.1 INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES

4.1.1 Polietilenglicol. Sistemas ligantes solubles en agua

El polietilenglicol (PEG) u óxido de polietileno (PEO) es un polímero termoplástico con una estructura química simple, $\text{H}-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-\text{OH}$. Posee baja inflamabilidad, baja toxicidad, es soluble en agua, incluso a temperatura ambiente y es sencillo de adquirir comercialmente [1-3].

Hoy en día hay un creciente interés en la industria en desarrollar procesos medioambientalmente aceptables, es por ello, por lo que el uso del PEG como componente del sistema ligante cobra importancia en el moldeo por inyección de polvos (PIM).

Los sistemas ligantes solubles en agua principalmente se basan en polietilenglicol. Existen estudios en los que el sistema ligante presenta un porcentaje importante de PEG como parte soluble, entre un 40 - 60 vol. % del sistema ligante. Se combina con gran variedad de polímeros, los denominados (*backbone polymer*) entre los que se encuentran: la cera de polietileno (PE-wax) [4, 5], el polietileno de alta densidad (HDPE) [6], el polietileno de baja densidad (LDPE) [7], el polipropileno (PP) [8, 9], el butiral de polivinilo (PVB) [10], el etilvinilacetato (EVA)[11] o el poliéter bloque amida (PEBA) [12] entre otros, pero sin duda, es el polimetil metacrilato (PMMA) el polímero objeto de estudio de la mayor parte de las investigaciones [13-18]. Este sistema ligante está en continuo desarrollo, ya que en algunos casos la combinación de PEG y PMMA presenta defectos durante la solidificación de las piezas (nucleación de vacíos), por lo que se está estudiando la adición de PVB para evitarlos [19]. Se han desarrollado investigaciones de forma puntal en las que el PEG se combina con acetato butirato de celulosa como *backbone*, sin embargo presentan problemas en la inyección, baja resistencia en verde y defectos en el *solvent debinding*, por lo que fue necesario añadir PMMA a la composición del sistema ligante para solucionar algunos de estos problemas [20, 21]. Recientemente, se ha investigado el desarrollo de sistemas ligantes basados exclusivamente en PEG y CAB, estudiando en profundidad diferentes tipos de CAB's en función del porcentaje de grupos radicales (butiril, acetil o hidroxil) que presentaban optimizando la composición de CAB, sin embargo los problemas durante en *solvent debinding* no se han resuelto [22].

Para entender la etapa de eliminación del PEG mediante disolución acuosa, es importante conocer la interacción entre el PEG y el agua. Los grupos metileno presentan un carácter hidrofóbico, por lo que, cuando las moléculas de PEG entran en contacto con las moléculas de agua, los átomos de

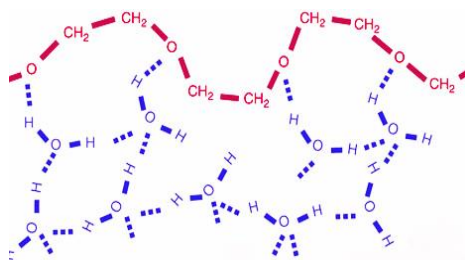


Figura IV- 1. Interacción de las moléculas de PEG y agua [23]

oxígeno del grupo éter ($R-O-R'$) forman puentes de hidrógeno dando lugar a complejos hidratados de PEG como se representa en la Figura IV- 1. El estudio de la solubilidad de PEG en agua ha sido ampliamente desarrollado

[1, 24-29], sin embargo el mecanismo de disolución de PEG en agua durante la etapa del *solvent debinding* continúa siendo objeto de estudio.

4.1.2 Mecanismos de eliminación con disolventes

Existen diversos estudios donde se proponen diferentes mecanismos de disolución del PEG en agua durante la etapa de *solvent debinding*.

Uno de ellos se basa en la formación gradual de un gel cuando el PEG entra en contacto con el agua. Una vez alcanzado el equilibrio entre el PEG y el agua, comienza la disolución del PEG moviéndose hacia el exterior de la pieza. A medida que avanza el proceso de disolución, se van creando poros a través de los cuales el agua puede penetrar desde la superficie hacia el interior de la pieza. El proceso se ralentiza ya que la distancia que ha de recorrer el agua desde el exterior al interior de la pieza es mayor. Este mecanismo de disolución propuesto se representa en la Figura IV-2 (a). La gelificación del PEG genera cambios dimensionales debido al hinchamiento. Se distinguen cuatro etapas en la variación dimensional de las piezas durante el *solvent debinding*. En la primera de ellas se produce una expansión drástica de la pieza al entrar en contacto con el agua precalentada; a continuación se registra un hinchamiento gradual que alcanza su máximo cuando el agua ha llegado al centro de la muestra, se estabiliza hasta que todo el PEG queda disuelto y finalmente, se produce una contracción cuando se elimina el agua de las muestras, como se puede observar (1-2-3-4) en la Figura IV-2 (b) [5, 30].

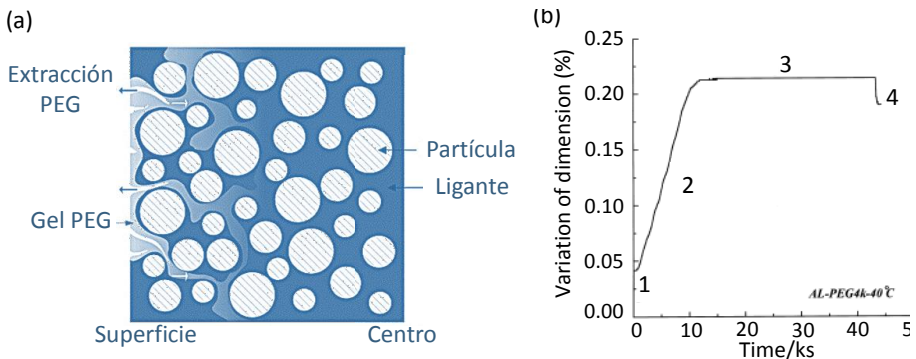


Figura IV-2. (a) Mecanismo de disolución de PEG basado en la formación de un gel (adaptada de [30]) (b) Variación dimensional registrada durante el proceso de *solvent debinding* (adaptada de [5])

Sin embargo, este mecanismo de disolución del PEG en agua durante la etapa de *solvent debinding* se ha contrastado en diversos estudios, ya que, aunque es posible formar un gel de PEG por entrecruzamiento físico, se requiere una temperatura mínima denominada temperatura crítica inferior de disolución (*Lower critical solution temperature LCST*), por debajo de la cual el polímero está completamente disuelto en agua [31]. En la Figura IV-3, se puede observar cómo esta temperatura está por encima de los 100°C para todos los pesos moleculares representados. Los pesos moleculares de los polímeros utilizados en PIM como sistema ligante se encuentran entre 600-20000 y las temperaturas de *debinding* entre los 30-60°C, por lo que no se podrá formar el gel en estas condiciones.

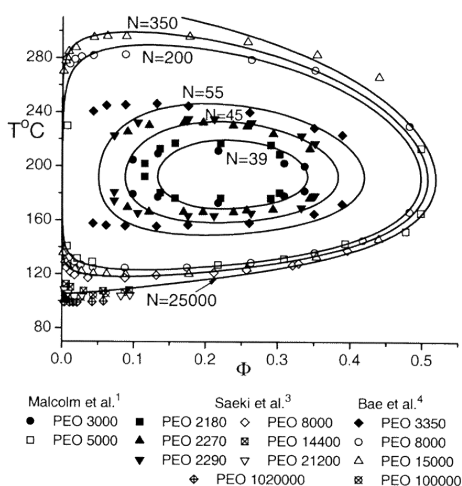


Figura IV-3. Diagrama de fases de PEG-agua, mostrando la temperatura de transición de sol-gel en función de la concentración de PEG [26]

Otro de los mecanismos propuestos se basa en la formación de complejos hidratados de PEG mediante puentes de hidrógeno [32]. El agua al tener menor peso molecular, penetra en la estructura helicoidal del PEG, forma los complejos hidratados de PEG y éstos se mueven hacia el exterior de la pieza debido a fuerzas capilares y a los gradientes de concentración. Al continuar el proceso de *solvent debinding* se generan nuevos poros creándose una red interconectada a través de la cual el agua accede hacia el interior de la pieza al igual que en el mecanismo anterior. Finalmente el PEG hidratado del interior de la pieza se disuelve en agua y se desplaza hacia el exterior [10]. Las etapas de este mecanismo de *solvent debinding* del PEG aparecen representadas de forma esquematizada en la Figura IV- 4.

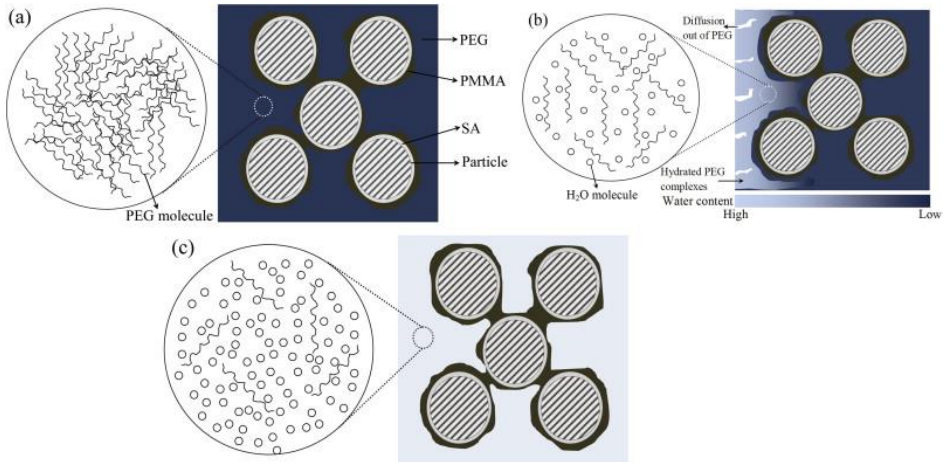


Figura IV- 4. (a) Estado inicial de las moléculas de PEG no hidratadas. (b) Difusión progresiva del agua hacia el interior de la pieza hidratando moléculas (c) disolución de las moléculas de PEG [32]

4.1.3 Influencia de los parámetros de proceso y composición del ligante en el *debinding*

Las características del polvo, la composición del *feedstock* o los parámetros del proceso entre otras variables, influyen de forma importante en la etapa de *solvent debinding*. Al aumentar la carga de polvo o aumentar la densidad de empaquetamiento, ya sea con partículas esféricas o distribuciones más anchas de tamaño de partícula, se ralentiza el proceso de disolución. Esto es debido a la disminución del tamaño y el volumen de poros en la pieza dificultando la disolución del PEG, por lo que se necesitan mayores tiempos de proceso [33-36]. La geometría de las piezas también influye en la etapa de *solvent debinding*, en concreto su espesor, siendo éste el que limita la posible implementación del proceso PIM debido a la dificultad de eliminación del polímero en grandes espesores [37, 38]. Pero sin duda uno de los parámetros que más influyen en esta etapa es la temperatura. Al aumentar la temperatura se favorece la movilidad de las moléculas por lo que mejora su disolución acelerando la eliminación del PEG. La hidratación del PEG es más rápida que su desplazamiento hacia el exterior, por lo que si se mejora su movimiento se incrementará la cinética del proceso. Sin embargo, una rápida cinética de eliminación del PEG genera cambios dimensionales en las piezas que pueden derivar en la aparición de defectos por agrietamiento o distorsión de las piezas [39-42]. La cinética de

eliminación en la etapa inicial del proceso es mayor, ya que la disolución del PEG cerca de la superficie es más sencilla porque los recorridos hacia el exterior son más cortos. Por tanto, el inicio del *solvent debinding* es crítico y ha de estar controlado para evitar la aparición de defectos. Un factor importante en esta etapa inicial, es la diferencia de temperatura entre el agua y las piezas, porque al provocar su expansión de forma drástica, se pueden generar defectos [5, 30].

La composición del sistema ligante es clave a la hora de su eliminación. Si el porcentaje de polímero soluble es bajo se dificulta su disolución, ya que el movimiento del agua hacia el interior de la pieza se ve impedido por la presencia del polímero insoluble en agua [8].

A pesar de que la solubilidad del PEG en agua es buena incluso a temperatura ambiente, ésta se ve influenciada por los pesos moleculares del polímero, ya que al aumentar el peso molecular se dificulta su disolución [25, 28, 43]. El diseño de sistemas ligantes es la parte más complicada del proceso PIM ya que hay que encontrar propiedades que favorezcan el conjunto de las etapas del proceso. La influencia de los pesos moleculares afecta a todas las etapas del proceso previas a su eliminación. Por un lado, bajos pesos moleculares de PEG no son capaces de mantener una dispersión homogénea de las partículas durante la mezcla y las propiedades reológicas no son adecuadas ya que la fluidez en la inyección no es buena [44-46]. Por otro lado, los PEG's de alto peso molecular se emplean para evitar la separación del polvo y el ligante y dotar de suficiente resistencia al compacto, pero presentan baja viscosidad y provocan defectos en el *debinding* [9, 47, 48]. En PIM se emplea un amplio rango de pesos moleculares de PEG, entre $200\text{-}20.000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Alcanzar la combinación óptima entre pesos moleculares de PEG para el ligante en desarrollo, es fundamental para satisfacer los requerimientos de cada etapa lográndose con éxito el desarrollo del proceso.

Para que la etapa de *solvent debinding* sea efectiva y no aparezcan defectos tras la eliminación térmica, es necesario eliminar la mayor parte del polímero soluble para que se creen poros interconectados a través de los cuales puedan difundir los gases de la degradación térmica del *backbone*. A mayor porcentaje de polímero eliminado, mayor podrá ser la cinética de

eliminación térmica. Es necesario eliminar al menos un 40 % en peso de PEG para que no surjan defectos durante la eliminación térmica [49].

4.2 ESTUDIO DE LA ELIMINACIÓN DEL SISTEMA LIGANTE

En este capítulo, se lleva a cabo la optimización de la etapa de eliminación del sistema ligante soluble en agua en función de los parámetros del proceso y de su composición, haciéndose hincapié en la combinación de pesos moleculares de los polímeros del sistema ligante.

El punto de partida de esta investigación es la composición de un *feedstock* homogéneo e inyectable optimizado hasta la etapa de eliminación por disolución del PEG, cuya composición se muestra en la Tabla IV-1. Las etapas previas al *solvent debinding*, mezcla e inyección, se han llevado a cabo bajo las condiciones óptimas descritas en estudios previos [22, 50, 51].

Tabla IV-1. Composición inicial del feedstock optimizado hasta la etapa del *solvent debinding*

	Sistema ligante		Polvo Arena de cirkón
	CAB 381-0.1	PEG	
Composición vol. %	42.5		57.5
Composición vol. % (sistema ligante)	30	70	-
Peso Molecular	20K	20K	-

La eliminación de parte del sistema ligante mediante disolventes o *solvent debinding*, permite reducir considerablemente el tiempo del proceso. Sin embargo, se trata de la etapa más crítica debido a la posible aparición de defectos. Para que esta etapa se desarrolle con éxito, es necesario optimizar cuidadosamente los parámetros del proceso o incluso reformular la composición del sistema ligante.

4.2.1 Influencia de los parámetros del proceso y de la composición del sistema ligante

4.2.1.1 Parámetros del proceso

En la Tabla IV-2 se recogen todas las pruebas realizadas en función de algunas variables involucradas en el proceso de *solvent debinding*, como son las temperaturas de las piezas del agua o las condiciones del baño de disolución.

Tabla IV- 2. Recopilación de las pruebas realizadas junto con una breve descripción de los resultados obtenidos

Test	Temperatura (°C)			Baño de agua para disolución		Observaciones en las probetas tras la eliminación del PEG en agua
	Inicial Probeta	Agua	Final	Agitación	Aditivos	
1	25	60	60	Sin agitación	Sin aditivos	Grandes grietas en las aristas
2	25	55	55			
3	60	60	60			
4	25	25				
5	30°C tras 12h-30°C- 80%HR					
6	25	25				
7						
8	25	25	25	Con agitación	Sin aditivos	Pequeñas grietas en las aristas
9						

El primer paso a abordar una vez obtenidas las piezas en verde, es decir, las piezas tras la inyección, es la optimización de los parámetros involucrados en la etapa de *solvent debinding*. Es la temperatura la variable del proceso con mayor influencia, ya que es capaz de acelerar la cinética de eliminación generando defectos. En la Figura IV- 5 se representa el porcentaje de PEG eliminado en función del tiempo de inmersión de las piezas a diferentes temperaturas (test 1-2 de la Tabla IV- 2). La diferencia de temperatura no es suficiente para encontrar variaciones en la cinética de eliminación, sin embargo se puede observar la evolución de esta etapa en función del

tiempo, tras la cual es posible eliminar hasta un 80% de la parte soluble en 5 horas.

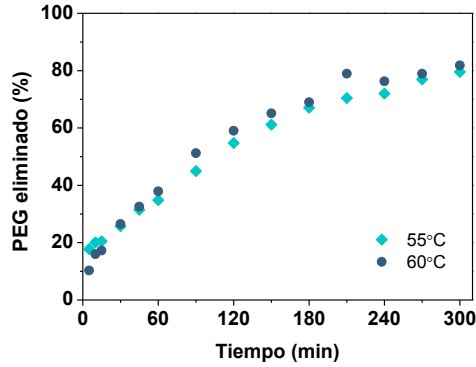


Figura IV- 5. Porcentaje de PEG eliminado en función del tiempo del proceso

La comparación de los datos obtenidos tras el *solvent debinding* es complicada, ya que éstos dependen de multitud de factores como puede ser la densidad de empaquetamiento, la carga de polvo, el espesor de las piezas, etc. Sin embargo, en la Tabla IV-3 se representan algunos resultados obtenidos en condiciones similares de *feedstocks* en desarrollo y de *feedstock* comerciales.

Tabla IV-3. Resultados obtenidos tras el *solvent debinding* en condiciones similares a las del trabajo en desarrollo encontrados en la literatura

Sistema ligante	Polvo (vol.%)	Espesor (mm)	Tª (°C)	Tiempo (h)	% PEG extraído	% Masa total extraída	Ref.
PEG/PE	50%	3	60	5	90	--	[52]
PEG/PMMA	50-60%	3	60	7	80	--	[53]
PEG/PMMA	--	4.5	50	5	80	--	[54]
PEG/PEwax	60	1.6/3.2	50	24/100	80	--	[37]
PolyMIM®	--	3	50	9	--	3.8	[55]
AquaMIM®	--	3	70	8	--	5	[55]
Inmafeed®	--	3	70	22	--	6	[55]
Este estudio	57.5	4	60	5	80	10	--

Tras el análisis de los datos recogidos en la Tabla IV-3, se puede resaltar el alto porcentaje de PEG extraído en 5h en este estudio, comparable al obtenido en otros trabajos desarrollados recientemente [52-54]. Normalmente, se requiere más tiempo para poder eliminar un alto porcentaje de PEG, como se puede observar el estudio realizado con PEG/PE wax donde son necesarias hasta 100 horas para su eliminación [37]. Por último, al comparar el porcentaje de masa extraída del *feedstock* en desarrollo con el de los *feedstocks* comerciales [55], se puede observar que es posible extraer mayor porcentaje (10%) en menor tiempo. Esto puede deberse a que los *feedstocks* comerciales probablemente presenten un menor porcentaje de polímero soluble y su extracción podría ser más complicada.

Los resultados de extracción de PEG son buenos, pero el estado final de las piezas es defectuoso, como puede observarse en la Figura IV- 6 (a) donde se aprecian grietas en las aristas. Se han tratado de ajustar sin éxito los parámetros involucrados en el proceso: se han optimizado las temperaturas para evitar el choque térmico entre el agua y las piezas (test 3-4-8 Tabla IV- 2); con el fin de ralentizar el proceso de eliminación y evitar la aparición de defectos, las piezas se introdujeron en una cámara climática, donde el PEG podría estar hidratado antes de su inmersión en agua (test 5 Tabla IV- 2). El empleo de disoluciones acuosas con otros disolventes (test 6-7 Tabla IV- 2), no evita la aparición de defectos, sino que genera otro tipo de defectos superficiales como se puede observar en la Figura IV- 6 (b). Por último, en algunos estudios se remarca el posible colapso de las piezas generando defectos cuando no se facilita la disolución del PEG en agua mediante agitación [10, 43], por lo que se planteó desarrollar el proceso con agitación (test 9). Sin embargo, a pesar de la optimización de estos parámetros, no ha sido posible obtener piezas sin defectos, por lo que se propone analizar la composición del sistema ligante

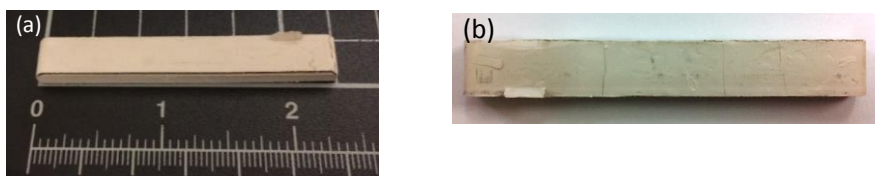


Figura IV- 6. (a) Estado final de la pieza tras la eliminación en agua a 60°C, (b) defectos superficiales cuando se añade acetona como disolvente

4.2.1.2 Influencia de la composición

Las piezas basadas en la composición del sistema ligante B1, presentan defectos a pesar de haber optimizado los parámetros del proceso. Con el fin de estudiar la influencia de la composición en el proceso se disminuye la cantidad de polímero soluble (B2) y se combinan diferentes pesos moleculares de éste (B3, B4) como se refleja en la Tabla IV- 4.

Tabla IV- 4. Composición de los sistemas ligantes vol. %. del sistema ligante

	CAB 20K	PEG 20K	PEG 10K	PEG 4K	PEG 1.5K
B1	30	70	-	-	-
B2	40	60	-	-	-
B3	30	50	5	5	10
B4	30	20	30	10	10

Al disminuir el porcentaje de polímero soluble en agua, se complica la etapa de inyección dificultando la obtención de las piezas, la fluidez es peor y el *feedstock* se pega a las paredes del molde. La fluidez del *feedstock* se mejora cuando se emplean polímeros de menor peso molecular (B3-B4). Sin embargo, a pesar de que la combinación de pesos moleculares podría mejorar la eliminación de forma gradual (como se describirá en el próximo apartado) las piezas continúan reflejando defectos, incluso tras los primeros minutos de inmersión en agua como se puede observar en la Figura IV- 7.

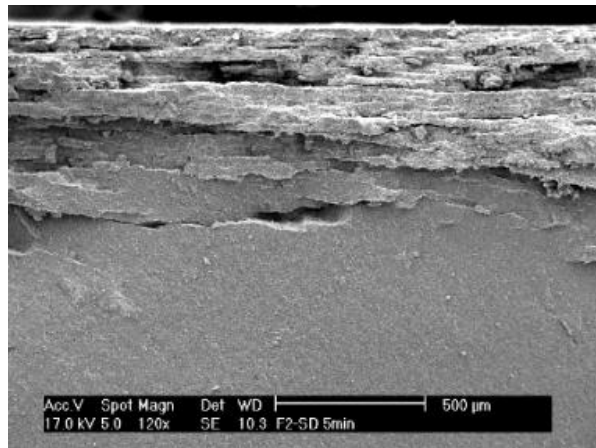


Figura IV- 7. Micrografía de la sección transversal de una pieza basada en el sistema ligante (B4) tras 5 minutos de inmersión a 60°C

4.2.2 Optimización de la composición en función de los pesos moleculares

El ajuste de la composición en base a diferentes pesos moleculares es importante para la obtención de resultados satisfactorios a lo largo del proceso PIM. La selección de los pesos moleculares óptimos de PEG para cada sistema depende de muchos factores como puede ser el tamaño, la morfología o la carga de polvo e incluso el polímero insoluble (*backbone*) con el que se completa la composición del sistema ligante. Por ejemplo, en el estudio [9] se obtienen resultados satisfactorios a partir de la combinación de PEG 20k y PEG 4k. En diferentes condiciones pero consiguiendo de igual manera buenos resultados, en la investigación [39] se emplea PEG 600, PEG 1K y PEG 1.5K y en el estudio [48] se combina PEG 600 y PEG 4K. Sin embargo el *feedstock* desarrollado en [20] presenta defectos tras el *debinding* cuando se emplea PEG 3.4K y existen problemas en la inyección cuando los pesos moleculares son menores de PEG 2K. Por último, en [54] se encuentran defectos tras el *debinding* cuando emplea PEG 8K en la formulación de su sistema ligante. En base a estos resultados se eligen diferentes pesos moleculares de PEG y CAB. La composición de los cuatro sistemas ligantes objeto de estudio (B5-B6-B7-B8) aparece reflejada en la Tabla IV- 5.

Tabla IV- 5. Composición de los sistemas ligante en vol.% del sistema ligante. **CAB**: Acetato butirato de celulosa **PEG**: Polietilenglicol **xxK**: Peso molecular (x1000) **AE**: ácido esteárico **PTZ**: fenotiazina

	CAB 30K	CAB 20K	PEG 20K	PEG 10K	PEG 4K	PEG 1.5K	AE	PTZ
B5	30	--	33.5	33.5	--	--	2.5	0.5
B6	30	--	--	--	33.5	33.5	2.5	0.5
B7	--	30	33.5	33.5	--	--	2.5	0.5
B8	--	30	--	--	33.5	33.5	2.5	0.5

El empleo de un pequeño porcentaje de ácido esteárico (2-5vol%) como surfactante, mejora la interacción del polvo y el sistema ligante [56, 57]. La incorporación de un 0.5 vol.% de *fenotiazina* se realiza para evitar la oxidación del PEG a las temperaturas alcanzadas durante la mezcla la

inyección [14, 58]. En este estudio se lleva a cabo un análisis térmico de los PEG's basados en menor peso molecular, donde se comprueba que un 0.5 vol.% del sistema ligante de fenotiazina retrasa hasta 100°C la temperatura de inicio de degradación del PEG, sin modificar las temperaturas de fusión (picos endotérmicos 50-60°C) ya que éstas favorecen su eliminación por disolución, y sin retrasar significativamente la temperatura de fin de degradación del CAB. (Figura IV- 8)

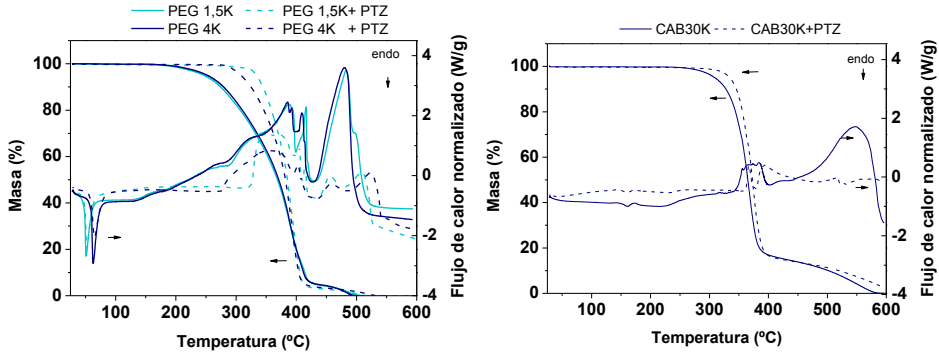


Figura IV- 8. Termogravimetría y calorimetría diferencial de barrido de PEG 1.5K/4k y CAB 30K con y sin PTZ

Con el fin de verificar la influencia del antioxidante en el sistema ligante basado en bajos pesos moleculares de PEG, se analiza la resistencia en verde de probetas obtenidas por inyección a baja presión basadas en el sistema ligante B6 con un 57.5 vol.% de polvo de circón. En la Figura IV- 9 aparecen representados los valores de resistencia en verde, donde se puede observar mejores resultados de resistencia en verde para las probetas que presentan antioxidante en su sistema ligante. La temperatura de inyección de estos sistemas es 180°C, pero la fricción de las partículas o los esfuerzos de cizalla alcanzados durante la inyección pueden incrementar esta temperatura pudiendo degradar el PEG, cuya temperatura de inicio de degradación es cercana a los 200°C.

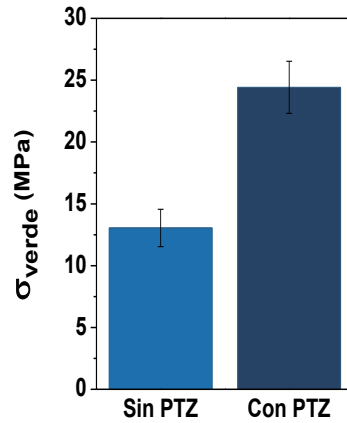


Figura IV- 9. Efecto del antioxidante en la resistencia en verde de probetas inyectadas de B6 con 57.5 vol.%

La composición del sistema ligante influye en cada etapa del proceso, especialmente, en la de eliminación del sistema ligante. Por un lado, el peso molecular del PEG puede favorecer su disolución en agua y por otro, el peso molecular del CAB puede influir en la capacidad de resistir las tensiones internas, evitando la aparición de defectos y manteniendo la forma de la pieza. Por lo que la optimización del sistema ligante en este estudio se realiza en base al ajuste de los pesos moleculares de ambos polímeros. El resumen de la composición de los sistemas ligantes se esquematiza en la Figura IV- 10, donde se representa la combinación de bajos pesos moleculares de PEG1.5K y PEG4K en (PEG-), PEG10K y PEG20K en (PEG+), CAB20K en (CAB-) y CAB30K en (CAB+) dando lugar a cuatro composiciones de sistemas ligantes B5-B6-B7-B8.

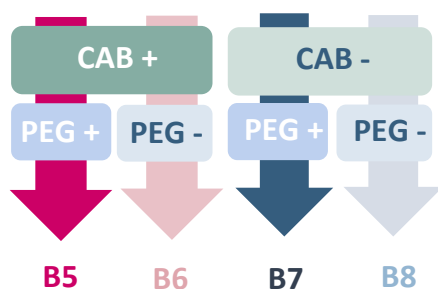


Figura IV- 10. Composición de los sistemas ligantes en función de los pesos moleculares basados en altos pesos moleculares (+) o bajos pesos moleculares (-)

Es importante que no se originen defectos en las primeras etapas del proceso PIM, ya que los posibles efectos negativos que éstos producen no se pueden eliminar en etapas posteriores, por lo que el estudio se realiza desde la mezcla de los polvos con el ligante.

4.2.2.1 Estudio de la etapa de mezcla mediante reometría de torque

La primera etapa del proceso PIM se basa en la mezcla del sistema ligante con los polvos para producir un producto homogéneo denominado *feedstock*. Mediante reometría de torque se puede optimizar la etapa de mezcla. En la Figura IV- 11 se representa la evolución del torque y de la temperatura alcanzados durante la mezcla de componentes, en este caso los *feedstocks* obtenidos vienen representados por F5, F6, F7 y F8 y son el resultado de la mezcla de polvo de circón (57.5vol.%) con los sistemas

ligantes B5, B6, B7 y B8, respectivamente. El pico inicial registrado en las curvas de torque, pico de carga, se debe al efecto combinado de fricción y reorganización/desaglomeración de las partículas de polvo en el ligante. Como se puede observar, este pico es mayor para los sistemas F5 y F7, al igual que los valores finales de torque, estos resultados se deben a que estos sistemas presentan mayor viscosidad. Sin embargo son adecuados, ya que en estudios previos se ha demostrado que para obtener una buena inyección en el equipo de baja presión empleado en este estudio, los *feedstocks* deben tener un torque final inferior a 4 N·m [59]. Es importante que los polímeros del ligante presenten buena compatibilidad con los polvos y formen *feedstocks* homogéneos. Alcanzar un estado estacionario en las curvas de torque indica la homogeneidad obtenida tras la mezcla. En este caso, se obtienen *feedstocks* homogéneos a partir de las cuatro composiciones. El pico inicial presente en las curvas de las temperaturas se debe al aumento ocasionado por la fricción entre partículas al inicio de la etapa, que sin embargo se estabiliza a la misma temperatura para todos los sistemas, una temperatura ligeramente superior a la programada.

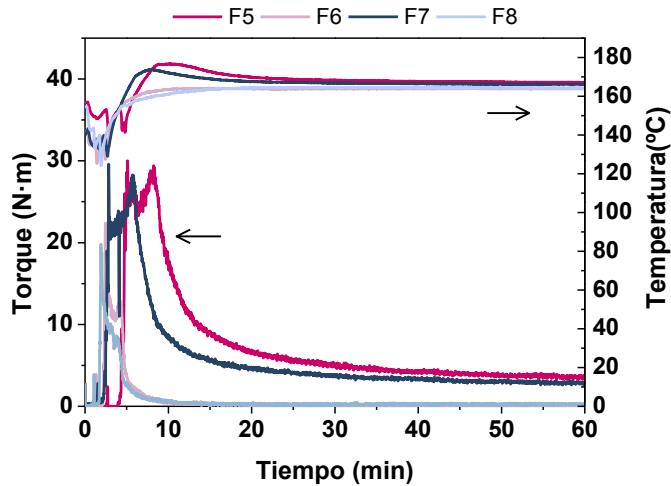


Figura IV- 11. Reometría de torque y temperatura durante la etapa de mezcla de los distintos sistemas ligantes con carga fija de circón (57.5 vol.%)

4.2.2.2 Caracterización reológica de los feedstocks

Con el fin de determinar si las mezclas producidas poseen la viscosidad adecuada para ser inyectadas, se realiza la caracterización reológica de las mismas. Generalmente, los *feedstocks* empleados en el moldeo por inyección de polvos presentan una viscosidad inferior a 1000 Pa·s y un carácter pseudoplástico, es decir, el valor de viscosidad disminuye proporcionalmente al aumentar la velocidad de cizalla. De este modo se facilita el llenado del molde durante la inyección. Las velocidades de cizalla durante la etapa de inyección se encuentran entre 10^2 - 10^4 s⁻¹ [60, 61]. Como se puede observar en la Figura IV- 12, la viscosidad de todos los *feedstocks* disminuye al aumentar la temperatura ya que los enlaces débiles tipo Van der Waals que mantienen las cadenas de polímero unidas se debilitan aumentando las distancias intermoleculares, disminuyendo la viscosidad y la fricción entre partículas. Los *feedstocks* basados en una combinación de PEG de bajo peso molecular presentan valores de viscosidad inferiores a 1000 Pa·s en todo el rango de velocidades de cizalla. Sin embargo, en los *feedstocks* F5 y F7 es necesario emplear temperaturas de inyección superiores a 180°C para que éste sea inyectable en todo el rango de velocidades de cizalla. La caracterización reológica del *feedstock* 5 (F5), basado en alto peso molecular de PEG y CAB, no ha sido posible a 150°C, ya que durante el ensayo la presión del transductor era sobrepasada. En estos *feedstocks*, F5 y F7, se distingue claramente un comportamiento pseudoplástico. Éste se atribuye a la orientación de las partículas y de las cadenas de los polímeros en la dirección del flujo, es decir, al producirse una desaglomeración de las partículas y la orientación de los polímeros se favorece un descenso en la viscosidad al aumentar la velocidad de cizalla.

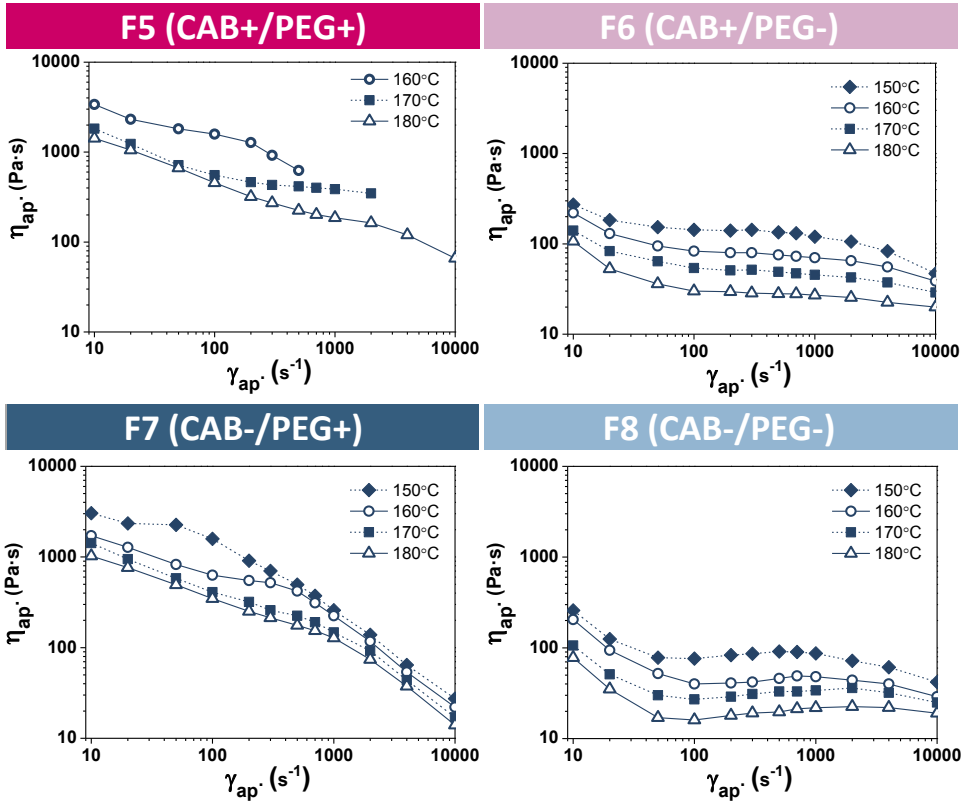


Figura IV- 12. Viscosidad aparente en función de la velocidad de cizalla aparente para los *feedstocks* F5-F6-F7-F8 a 150-160-170-180°C

La reología de los *feedstocks* F6 y F8 presenta un comportamiento peculiar. Esta evolución de la viscosidad en función de la velocidad de cizalla es similar a la obtenida recientemente en un estudio de *feedstocks* basados en PEG/CAB de diferente composición con polvos de INVAR [62]. Este comportamiento se podría explicar de forma que, a bajas velocidades de cizalla, las partículas y ligante se orientan en la dirección del flujo, pero a medida que se incrementa esta velocidad, la diferencia de viscosidad entre el PEG y el CAB aumenta llegando a separarse uno de otro. Se crean zonas ricas en PEG con menor viscosidad en las que se favorece el flujo, sin embargo en las zonas ricas en CAB existe alta densidad de partículas, ya que el CAB es capaz de retenerlas reduciendo el comportamiento pseudoplástico. Finalmente las altas velocidades de cizalla provocan desaglomeraciones en las zonas de CAB disminuyendo la viscosidad y adquiriendo nuevamente un carácter pseudoplástico. Esta teoría denominada *slip band* se explica en

detalle en el estudio realizado por Chuankrerkkul [45] y se esquematiza en la Figura IV- 13.

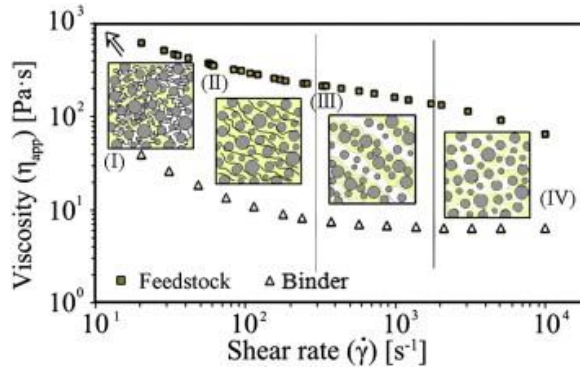


Figura IV- 13. Esquema propuesto de la teoría *slip bands* [62]

La dependencia de la viscosidad del *feedstock* con la velocidad de cizalla se puede establecer mediante el índice de flujo (n). A menores valores de n , mayor será la sensibilidad de la viscosidad frente a la velocidad de cizalla. Es decir, cuanto más pequeño sea n , el *feedstock* tendrá más carácter pseudoplástico. En la Tabla IV- 6 se recogen los índices de flujo obtenidos para los *feedstocks* a diferentes temperaturas. Se puede observar que los *feedstocks* basados en bajo peso molecular de PEG (F6 y F8) son los que presentan mayor índice de flujo, lo que implica un menor carácter pseudoplástico (incluso sobrepasando la unidad para las temperaturas más altas, pudiendo indicar un ligero carácter dilatante). Una disminución del peso molecular de los polímeros o un aumento exagerado de la temperatura, puede hacer variar el comportamiento reológico de pseudoplástico a dilatante, pudiendo provocar la separación de polvo y ligante [4]. El comportamiento reológico en estos *feedstocks* está claramente influenciado por el peso molecular del PEG.

Tabla IV- 6. Índice de flujo y coeficiente de regresión de los *feedstocks* a diferentes temperaturas

	150°C		160°C		170°C		180°C	
	n	R ²	n	R ²	n	R ²	n	R ²
F5	-	-	-	-	0.58	0.98	0.62	0.98
F6	0.80	0.99	0.85	0.99	0.86	0.99	0.88	0.99
F7	0.44	0.90	0.36	0.92	0.45	0.97	0.62	0.99
F8	0.85	0.98	0.99	0.98	1.02	0.99	1.02	0.99

4.2.2.3 Optimización de la inyección a baja presión

Se obtienen piezas inyectadas a baja presión de dimensiones 60 x 8 x 4 mm. Se han optimizado las temperaturas de inyección del molde. Las piezas procesadas a partir de los F6 y F8 se inyectan con facilidad a 175°C en un molde a 55°C. Sin embargo, para poder inyectar los *feedstocks* F5 y F7 es necesario aumentar la temperatura de inyección a 220°C, una temperatura muy elevada pero sin llegar a la temperatura de inicio de degradación de los *feedstocks* como se puede observar en la Figura IV- 14, donde la temperatura de inicio de degradación se encuentra próxima a los 300°C.

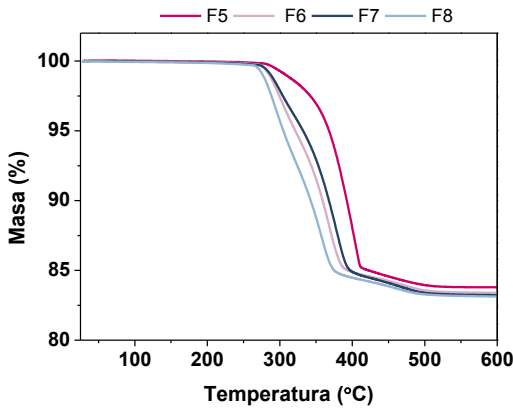


Figura IV- 14. Termogravimetría de los *feedstocks* F5-F6-F7-F8

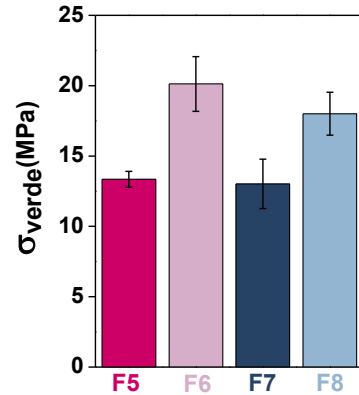


Figura IV- 15. Resistencia en verde de las piezas inyectadas con F5-F6-F7-F8

Las piezas inyectadas deben poseer una rigidez mínima para poder ser manipuladas en las fases que continúan el proceso PIM y poder completarlo con éxito. Por un lado, la resistencia en verde de las piezas depende del sistema ligante, en concreto del polímero denominado *backbone* [63]. Por otro, la homogeneidad de las piezas o defectos internos, como pueden ser aire atrapado o tensiones residuales entre otros, pueden afectar a los valores de resistencia obtenidos. En la Figura IV- 15 se representa la resistencia en verde de piezas inyectadas a partir de los cuatro *feedstocks* en desarrollo obtenida a partir del ensayo de flexión en tres puntos. En todos los casos se supera la resistencia mínima de 5MPa para poder continuar el proceso PIM [60]. Sin embargo, se puede destacar que los mejores valores de resistencia obtenidos corresponden a las piezas inyectadas a partir de sistemas ligantes basados en bajo peso molecular de PEG. Los *feedstocks* F6 y F8 se inyectaron con mayor facilidad. La optimización de la inyección en los *feedstocks* F5 y F7, basados en alto peso molecular de PEG, fue complicada y fue necesaria una temperatura muy elevada para su inyección.

La homogeneidad de las piezas se ha determinado mediante medidas de densidad de diferentes partes de las piezas y de diferentes piezas. Estos valores se han comparado con los valores de densidad teóricos obtenidos a partir de la regla de las mezclas. En la Tabla IV- 7 se recogen los datos de densidades obtenidas, donde se pueden observar que los valores experimentales son ligeramente inferiores a los teóricos, esto podría deberse a una pérdida de material durante el proceso, es decir durante la mezcla es probable que parte del polvo de circón se haya quedado adherido a las paredes sin llegar a formar parte del *feedstock*. La desviación estándar obtenida de las medidas indica la homogeneidad de las piezas inyectadas.

Tabla IV- 7. Valores experimentales (picnómetro) de diferentes partes de piezas inyectadas y de diferentes piezas y valores teóricos (regla de las mezclas)

p verde (g/cm³)	F5	F6	F7	F8
Picnómetro	3.140 ± 0.007	3.147 ± 0.003	3.120 ± 0.003	3.152 ± 0.004
Teórico	3.170	3.170	3.170	3.170

La homogeneidad de las piezas y los posibles defectos internos se han analizado a través de la superficie de fractura de las piezas en verde. Como se puede observar en la Figura IV- 16, en todos los sistemas se puede apreciar cómo el ligante es capaz de mojar y embeber a las partículas de polvo de manera adecuada. Sin embargo, hay que destacar la presencia de aglomerados en la superficie de fractura correspondiente a la pieza inyectada mediante la composición del *feedstock* F8 como se indica en la Figura IV- 15 mediante flechas. En este caso, el *feedstock* compuesto por bajo peso molecular de PEG y de CAB simultáneamente, puede que no sea capaz de mantener una buena dispersión de las partículas de polvo en el sistema ligante, detectándose aglomeraciones. Este resultado concuerda con el carácter ligeramente dilatante que presentaba el *feedstock* 8 a altas temperaturas.

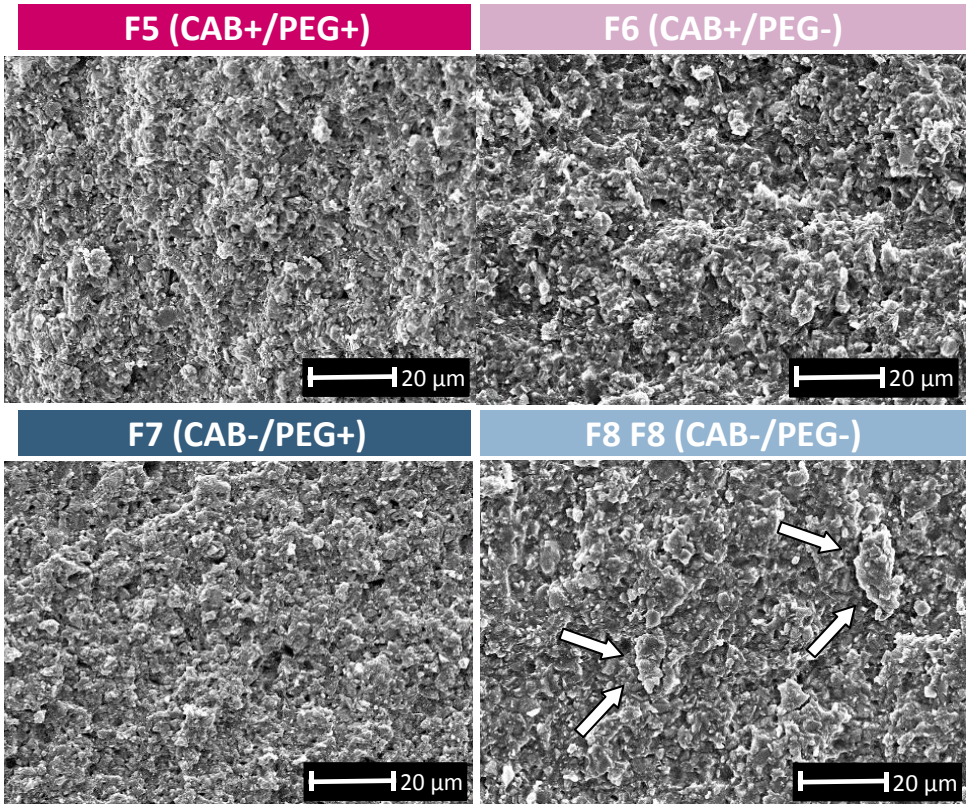


Figura IV- 16. Superficie de fractura de las piezas en verde obtenidas a partir de los *feedstocks* F5-F6-F7-F8. Las flechas blancas indican aglomerados de *feedstock*

4.2.2.4 Estudio de la eliminación del ligante por disolventes

Tras la inyección de las piezas es necesario estudiar la etapa de eliminación del PEG en agua (*solvent debinding*). En la Figura IV- 17 aparecen representados los porcentajes de eliminación de PEG en función del tiempo para las tres temperaturas de *debinding* 40, 50 y 60°C. La cinética de eliminación del PEG es similar en todos los sistemas. Se alcanzan mayores porcentajes de eliminación de PEG al aumentar la temperatura, ya que la movilidad de las cadenas se favorece con la temperatura y facilita su disolución. En los *feedstocks* basados en bajo peso molecular de PEG (F6 y F8) se observa una mayor diferencia entre los datos obtenidos tras 5 horas a 60°C y los obtenidos a 50°C, esto puede deberse a que en estos *feedstocks* el PEG ya ha fundido mientras que en los *feedstocks* F5 y F7 basados en altos pesos moleculares están comenzando a fundir como puede observarse en la Figura IV- 18, donde se representa el flujo de calor analizado bajo un ciclo de calentamiento entre 25 - 120°C.

Los picos endotérmicos registrados entre 50-70°C corresponden con la fusión del PEG. Al encontrarse en estado fundido, la cristalinidad del polímero disminuye facilitándose su disolución [5].

Se logra eliminar en 5 horas hasta un 80% de PEG a 60°C en todas las composiciones de los *feedstocks*, un resultado destacable tras el *solvent debinding*. Sin embargo, se hace presente la aparición de defectos, llegando a distorsionar las piezas inyectadas a partir de los *feedstocks* F5 y F7, los basados en PEG de alto peso molecular.

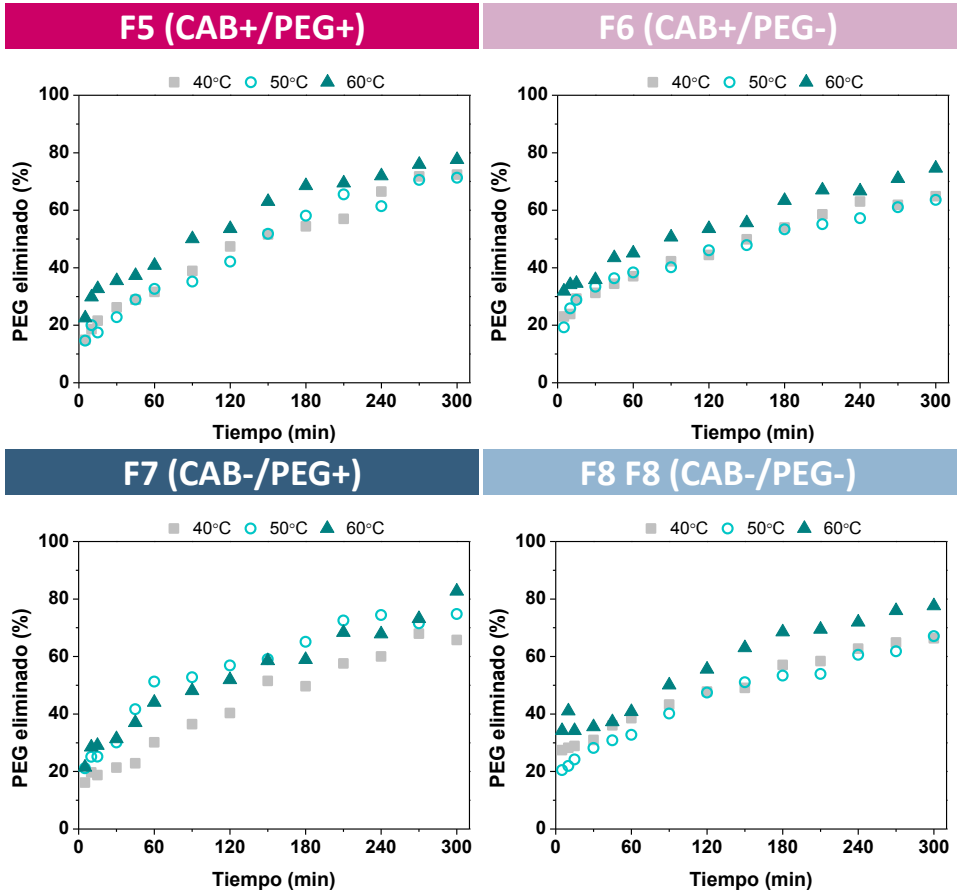


Figura IV- 17. Porcentaje de PEG eliminado en función del tiempo a diferentes temperaturas: 40-50-60°C

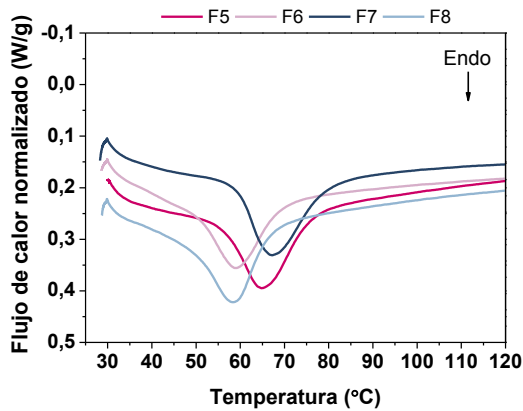


Figura IV- 18. Análisis térmico mediante calorimetría diferencial de barrido de los *feedstocks* F5-F6-F7-F8

En la Figura IV- 19, se pueden distinguir claramente los defectos generados en las piezas inyectadas con los ligante F5 y F7, sin embargo las piezas inyectadas a partir de los ligantes F6 y F8 muestran una fractura limpia, incluso a mayor aumento en el caso de F6.

El empleo de la combinación de diferentes pesos moleculares, permite una disolución gradual de los polímeros. De este modo, los polímeros con menor peso molecular se disuelven en agua con mayor facilidad que los de mayor peso molecular, liberando espacio en la pieza y así los polímeros de cadena más larga cuando están hidratados (ocupan mayor espacio) pueden aumentar su volumen sin generar defectos en las piezas. Además, es importante que el polímero insoluble (*backbone*) proporcione suficiente resistencia a la pieza para soportar las tensiones internas durante la disolución. En este estudio, el polímero insoluble (CAB) no es capaz de soportar dichas tensiones en ningún caso cuando se emplea la composición de PEG de mayor peso molecular. Es el peso molecular del PEG el que gobierna la aparición de defectos en este sistema. A medida que avanza en el tiempo la etapa de *debinding*, el PEG se hidrata y aumenta su volumen generando tensiones internas que el CAB no es capaz de soportar produciéndose los defectos en forma de delaminación, donde el crecimiento de unas zonas se ve restringido por el crecimiento de otras. Los cambios dimensionales se han registrado inmediatamente después de la extracción de las piezas del agua y tras secarse.

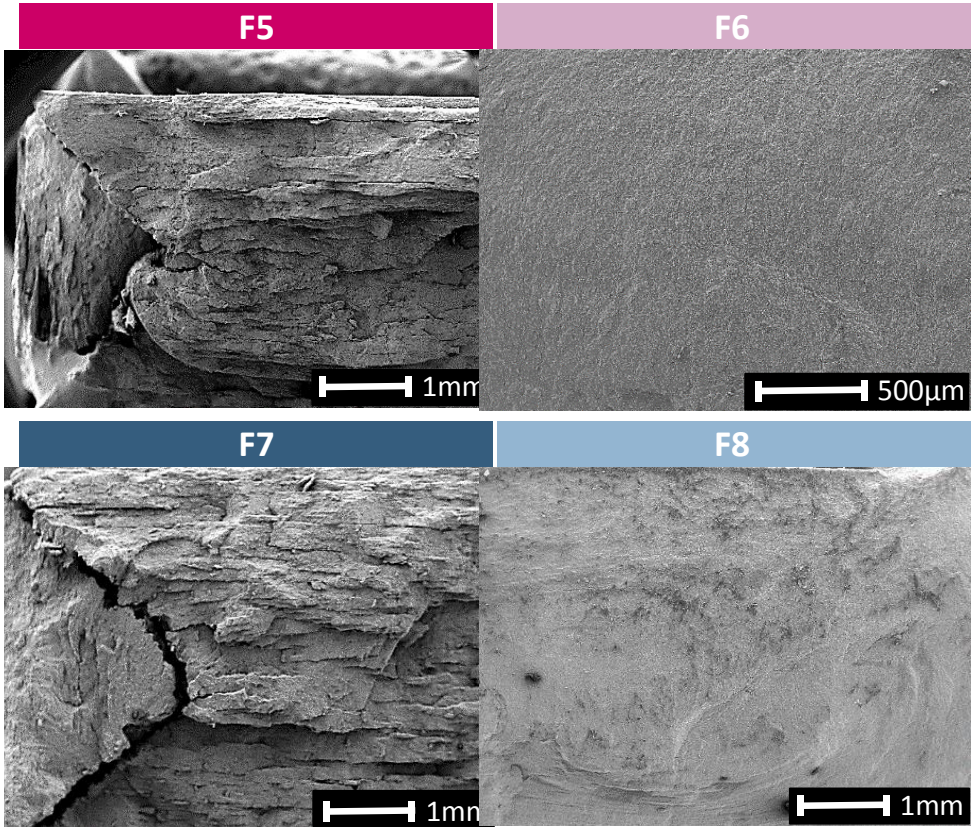


Figura IV- 19. Superficie de fractura de las piezas inyectadas a partir de los *feedstocks* F5-F6-F7-F8 tras la etapa de *solvent debinding* (5h a 60°C)

En la Figura IV- 20, se representa la evolución de la variación dimensional del espesor en función del tiempo para cada sistema. Se registran datos para los ciclos de *solvent debinding* para las tres temperaturas de ensayo. Las piezas inyectadas a partir de los sistemas ligantes F6 y F8, es decir los basados en la combinación de PEG de bajo peso molecular, muestran una variación de las piezas insignificante tras su inmersión en agua, y se aprecia una ligera contracción de las mismas tras la evaporación del agua restante en su interior. Sin embargo, para el caso de los *feedstocks* basados en alto peso molecular F5 y F7, el hinchamiento de las piezas continua a medida que avanza la etapa de eliminación, generando defectos que hacen aumentar su espesor. Tras evaporar el agua restante, se observa una drástica contracción de las piezas, pero sin llegar a recuperar las dimensiones iniciales, ya que aunque las grietas se minimizan al eliminar el agua, éstas no desaparecen.

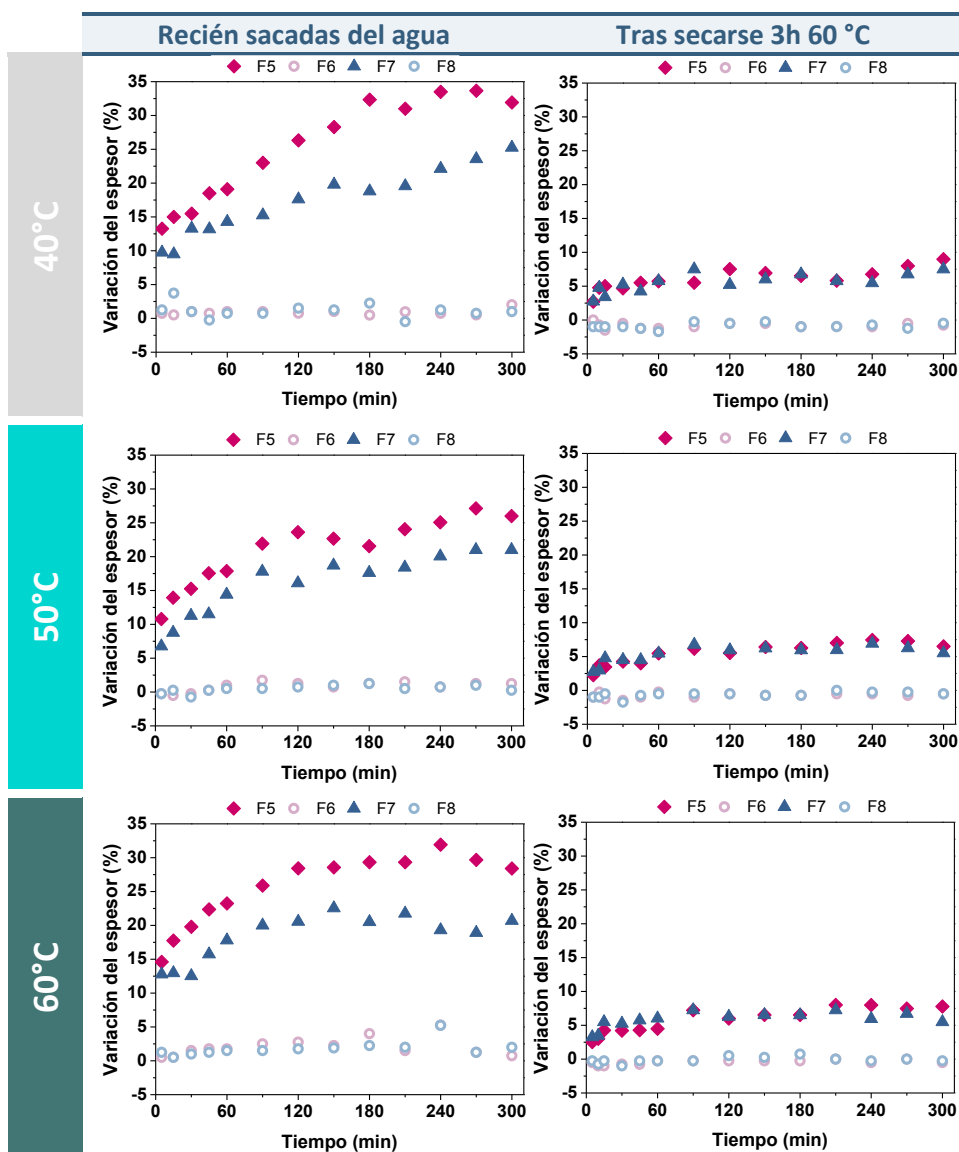


Figura IV- 20. Variación dimensional de las piezas inyectadas a partir de F5-F6-F7-F8 tras su inmersión en agua a 40-50-60 °C en función del tiempo y después de secarlas durante 3 h a 60 °C

En la Figura IV- 21, se muestran dos piezas inyectadas a partir de *feedstocks* de diferente composición, PEG de alto peso molecular, F5 (inferior) y PEG de bajo peso molecular, F6 (superior), donde por un lado, se pueden apreciar claramente los defectos generados en las aristas de las piezas inyectadas a

partir del F5 y además se puede observar, una pieza con buen acabado superficial libre de defectos tras la etapa de *debinding* (F6).

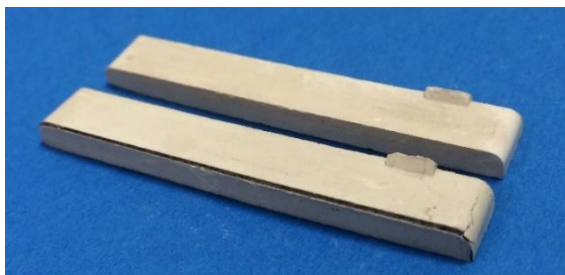


Figura IV- 21. Piezas inyectadas a partir de *feedstocks* basados en una combinación de PEG de alto peso molecular (F5-inferior) y de bajo peso molecular (F6-superior) tras la etapa de *solvent debinding* a 60°C durante 5 horas

4.3 CONCLUSIONES PARCIALES

En este capítulo se ha llevado a cabo la optimización de la composición del sistema ligante basado en PEG y CAB para el moldeo por inyección de polvos de circón hasta la etapa de eliminación por disolución en agua. Del estudio experimental se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- La optimización de los parámetros del proceso de *solvent debinding* (temperatura, pre-hidratación de las piezas en cámara climática, uso de agitación o empleo de aditivos) no es suficiente para evitar los defectos en las piezas inyectadas con la composición F1 tras esta etapa.
- La disminución del porcentaje de PEG en el sistema ligante dificulta la etapa de inyección de las piezas (F2) y la combinación gradual de diferentes pesos moleculares de PEG, no evita las grietas pero sí las minimiza.
- Mediante el análisis térmico simultáneo, STA/DSC se corrobora que el uso de un 0.5vol.% del sistema ligante de fenotiazina como antioxidante, retrasa hasta 100°C la temperatura de inicio de los polímeros de menor peso molecular (PEG1.5K y PEG4K) y mantiene las temperaturas de fusión de los polímeros que favorecen la

disolución en agua del PEG. De esta forma no es necesario aumentar la temperatura de *solvent debinding* consiguiendo que apenas se modifique la temperatura de fin de degradación del CAB lo que implica no necesitar mayores temperaturas en el ciclo de degradación térmica.

- Se obtienen *feedstocks* homogéneos y con valores de torque adecuados para inyección a baja presión en todas las composiciones F5-F6-F7-F8. Se alcanzan valores de torque menores para los *feedstocks* basados en bajo peso molecular de PEG.
- A partir del estudio de la reología de los *feedstocks* mediante el reómetro capilar se puede destacar:
 - Los *feedstocks* F6 y F8 basados en PEG de bajo peso molecular presentan una viscosidad inferior a 1000 Pa·s (requerimiento del proceso PIM) en todo el rango de velocidades de cizalla. Sin embargo, para los *feedstocks* F5 y F7 basados en PEG de alto peso molecular es necesario emplear temperaturas superiores a 180°C para su inyección, ya que se ha demostrado que la viscosidad disminuye con la temperatura. La viscosidad del *feedstock* F6 basada en alto peso molecular de PEG y CAB es demasiado elevada para estudiar la reología en el reómetro empleado a temperaturas inferiores a 160°C.
 - Los *feedstocks* F5 y F7 muestran un claro comportamiento pseudoplástico. Sin embargo los *feedstocks* F6 y F8, a pesar de que la viscosidad disminuye ligeramente comparando los valores alcanzados en velocidades de cizalla bajas con las más altas, presentan un comportamiento peculiar que podría corresponderse con el modelo planteado como *slip bands*. El F8 basado en PEG y CAB de bajo peso molecular, presenta un índice de flujo a 180°C ligeramente superior a la unidad indicando un ligero carácter dilatante, algo no permitido en PIM ya que puede derivar en la separación del polvo y el ligante.

- Todos los *feedstocks* desarrollados son inyectables y su comportamiento reológico viene claramente gobernado por la diferencia en los pesos moleculares de PEG.
- Se inyectan piezas a 175°C y 220°C para los *feedstocks* basados en bajo peso molecular de PEG (F6 y F8) y en PEG de alto peso molecular (F5 y F7), respectivamente. Dichas temperaturas son inferiores a la de inicio de degradación de los *feedstocks*, como se ha comprobado mediante termogravimetría.
- La homogeneidad de las piezas inyectadas se estudia mediante medidas de densidad y análisis de la superficie de fractura en verde, donde se observan aglomerados en las piezas inyectadas con el F6, basado en PEG y CAB de bajo peso molecular, análisis en concordancia con los resultados reológicos obtenidos previamente. El análisis de la superficie de fractura del resto de piezas muestra cómo el ligante es capaz de mojar de manera adecuada las partículas de polvo mostrando homogeneidad en la superficie.
- El aumento de la temperatura en el proceso de *solvent debinding* implica un porcentaje de eliminación de PEG mayor, resultando en la distorsión de las piezas inyectadas a partir de PEG de alto peso molecular (F5 y F7), produciendo defectos que generan cambios dimensionales irreparables. Sin embargo, las piezas inyectadas a partir de bajo peso molecular de PEG (F6 y F8) no presentan defectos y la variación dimensional es insignificante.

En resumen, el peso molecular del PEG es condicionante en el desarrollo del proceso PIM. Se muestran comportamientos diferentes en base al peso molecular del PEG desde la mezcla, el comportamiento reológico, la inyección y, de manera más significativa, en la etapa de eliminación por disolución en agua.

Ajustando la composición del sistema ligante en base a PEG de bajo peso molecular y CAB de alto peso molecular, es posible obtener *feedstocks* inyectables de circón y eliminar hasta un 80% del polímero soluble en agua en un ciclo de *debinding* de 5 horas a 60°C, seguido de uno de 3 horas a 60°C para el secado de las piezas sin generar defectos en ellas. De esta manera se

alcanza un mayor porcentaje de eliminación de polímero soluble y en menor tiempo que algunos sistemas ligantes comerciales solubles en agua.

La composición final del sistema ligante con un 57.5 vol.% de circón que no presenta defectos en las piezas tras la etapa de eliminación por disolución en agua se representa en la

	CAB 30K	CAB 20K	PEG 20K	PEG 10K	PEG 4K	PEG 1.5K	AE	PTZ
B6	30	--	--	--	33.5	33.5	2.5	0.5

4.4 REFERENCIAS

1. J. Chen, S. K. Spear, J. G. Huddleston and R. D. Rogers, *Polyethylene glycol and solutions of polyethylene glycol as green reaction media*. Green Chemistry, 2005. 7(2): pp. 64-82 <http://dx.doi.org/10.1039/B413546F>
2. S. Zalipsky, *Chemistry of polyethylene glycol conjugates with biologically active molecules*. Advanced Drug Delivery Reviews, 1995. 16(2-3): pp. 157-182 [http://dx.doi.org/10.1016/0169-409X\(95\)00023-Z](http://dx.doi.org/10.1016/0169-409X(95)00023-Z)
3. D. Q. M. Craig, *A review of thermal methods used for the analysis of the crystal form, solution thermodynamics and glass transition behaviour of polyethylene glycols*. Thermochimica Acta, 1995. 248(0): pp. 189-203 [http://dx.doi.org/10.1016/0040-6031\(94\)01886-L](http://dx.doi.org/10.1016/0040-6031(94)01886-L)
4. W.-W. Yang, K.-Y. Yang and M.-H. Hon, *Effects of PEG molecular weights on rheological behavior of alumina injection molding feedstocks*. Materials Chemistry and Physics, 2003. 78(2): pp. 416-424 [http://dx.doi.org/10.1016/S0254-0584\(02\)00203-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0254-0584(02)00203-1)
5. W.-W. Yang and M.-H. Hon, *In situ evaluation of dimensional variations during water extraction from alumina injection-moulded parts*. Journal of the European Ceramic Society, 2000. 20(7): pp. 851-858 [http://dx.doi.org/10.1016/S0955-2219\(99\)00221-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0955-2219(99)00221-6)

6. G. Thavanayagam, *Analysis of rheological behaviour of titanium feedstocks formulated with a water-soluble binder system for powder injection moulding*. Powder Technology, 2015. 269: pp. 227-232
10.1016/j.powtec.2014.09.020
7. E. Bernardo, J. Hidalgo, A. Jiménez-Morales and J. M. Torralba, *Feedstock development for powder injection moulding of zirconium silicate*. Powder Injection Moulding International, 2012. 6(1): pp. 75-78
8. D. Checot-Moinard, C. Rigollet and P. Lourdin, *Powder injection moulding PIM of feedstock based on hydrosoluble binder and submicronic powder to manufacture parts having micro-details*. Powder Technology, 2011. 208(2): pp. 472-479 <http://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2010.08.045>
9. S. H. Lee and W. Y. Jeung, *Anisotropic injection molding of strontium ferrite powder using a PP/PEG binder system*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2001. 226-230, Part 2(0): pp. 1400-1402
[http://dx.doi.org/10.1016/S0304-8853\(00\)00960-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0304-8853(00)00960-4)
10. V. A. Krauss, A. A. M. Oliveira, A. N. Klein, H. A. Al-Qureshi and M. C. Fredel, *A model for PEG removal from alumina injection moulded parts by solvent debinding*. Journal of Materials Processing Technology, 2007. 182(1-3): pp. 268-273 <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2006.08.004>
11. J. C. Long, Y. Chen, Y. L. Li, L. Liu, H. Q. Yin and X. H. Qu, *Investigation on micro components fabricated by micro powder injection molding*. Materials Science Forum, 2014. 789: pp. 350-354
<http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.789.350>
12. K. Sharmin and I. Schoegl, *Optimization of binder removal for ceramic microfabrication via polymer co-extrusion*. Ceramics International, 2014. 40(3): pp. 3939-3946 <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.08.039>
13. M. A. Omar, H. A. Davies, P. F. Messer and B. Ellis, *The influence of PMMA content on the properties of 316L stainless steel MIM compact*. Journal of Materials Processing Technology, 2001. 113(1-3): pp. 477-481
[http://dx.doi.org/10.1016/S0924-0136\(01\)00641-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0924-0136(01)00641-0)

14. W. Liu, Z. Xie and C. Jia, *Surface modification of ceramic powders by titanate coupling agent for injection molding using partially water soluble binder system*. Journal of the European Ceramic Society, 2012. 32(5): pp. 1001-1006 <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.11.017>
15. A. T. Sidambe, I. A. Figueroa, H. G. C. Hamilton and I. Todd, *Metal injection moulding of CP-Ti components for biomedical applications*. Journal of Materials Processing Technology, 2012. 212(7): pp. 1591-1597 <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2012.03.001>
16. G. Wen, P. Cao, B. Gabbitas, D. Zhang and N. Edmonds, *Development and Design of Binder Systems for Titanium Metal Injection Molding: An Overview*. Metallurgical and Materials Transactions A, 2013. 44(3): pp. 1530-1547 [10.1007/s11661-012-1485-x](http://dx.doi.org/10.1007/s11661-012-1485-x)
17. T. Hanemann, *Polymethylmethacrylate/polyethyleneglycol-based partially water soluble binder system for micro ceramic injection moulding*. Microsystem technologies : sensors, actuators, systems integration, 2014. 20(1): pp. 51-58 <http://dx.doi.org/10.1007/s00542-013-1767-2>
18. J. Rajabi, *Fabrication of miniature parts using nano-sized powders and an environmentally friendly binder through micro powder injection molding*. Microsystem technologies : sensors, actuators, systems integration, 2015. 21(5):pp.1131-1136 <http://dx.doi.org/10.1007/s00542-014-2272-y>
19. M. D. Hayat, *Suitability of PEG/PMMA-based metal injection moulding feedstock: an experimental study*. International journal of advanced manufacturing technology, 2015. pp. <http://dx.doi.org/10.1007/s00170-015-7133-z>
20. M. Park, J. Kim, S. Ahn and H. Sung, *Water-soluble binder of cellulose acetate butyrate/poly(ethylene glycol) blend for powder injection molding*. Journal of Materials Science, 2001. 36(23): pp. 5531-5536 [10.1023/a:1012579010171](http://dx.doi.org/10.1023/a:1012579010171)
21. M. Song, M. Park, J. Kim, I. Cho, K. Kim, H. Sung and S. Ahn, *Water-soluble binder with high flexural modulus for powder injection molding*. Journal of Materials Science, 2005. 40(5): pp. 1105-1109 <http://dx.doi.org/10.1007/s10853-005-6924-2>

22. J. Hidalgo, C. Abajo, A. Jiménez-Morales and J. M. Torralba, *Effect of a binder system on the low-pressure powder injection moulding of water-soluble zircon feedstocks*. Journal of the European Ceramic Society, 2013. 33(15–16): pp. 3185-3194 <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.06.027>
23. T. Hauet and M. Eugene, *A new approach in organ preservation: potential role of new polymers*. Kidney Int, 2008. 74(8): pp. 998-1003 <http://dx.doi.org/10.1038/ki.2008.336>
24. S. Bekiranov, R. Bruinsma and P. Pincus, *Solution behavior of polyethylene oxide in water as a function of temperature and pressure*. Physical Review E, 1997. 55(1): pp. 577-585 <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevE.55.577>
25. C. Leuner and J. Dressman, *Improving drug solubility for oral delivery using solid dispersions*. European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics, 2000. 50(1): pp. 47-60 [http://dx.doi.org/10.1016/S0939-6411\(00\)00076-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0939-6411(00)00076-X)
26. E. E. Dormidontova, *Role of Competitive PEO–Water and Water–Water Hydrogen Bonding in Aqueous Solution PEO Behavior*. Macromolecules, 2001. 35(3): pp. 987-1001 <http://dx.doi.org/10.1021/ma010804e>
27. C. Branca, S. Magazù, G. Maisano, F. Migliardo, P. Migliardo and G. Romeo, *Hydration Study of PEG/Water Mixtures by Quasi Elastic Light Scattering, Acoustic and Rheological Measurements*. The Journal of Physical Chemistry B, 2002. 106(39): pp. 10272-10276 [10.1021/jp014345v](http://dx.doi.org/10.1021/jp014345v)
28. C. Branca, S. Magazù, G. Maisano, P. Migliardo, F. Migliardo and G. Romeo, *Hydration Parameters of Aqueous Solutions of Poly(Ethylene Glycol)s by Viscosity Data*. Physica Scripta, 2002. 66(2): pp. 175 <http://dx.doi.org/10.1238/Physica.Regular.066a00175>
29. P. Somasundaran, *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*. (Taylor & Francis, 2006).
30. W.-W. Yang, K.-Y. Yang, M.-C. Wang and M.-H. Hon, *Solvent debinding mechanism for alumina injection molded compacts with water-soluble binders*. Ceramics International, 2003. 29(7): pp. 745-756 [http://dx.doi.org/10.1016/S0272-8842\(02\)00226-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0272-8842(02)00226-2)

31. E. E. Dormidontova, *Influence of End Groups on Phase Behavior and Properties of PEO in Aqueous Solutions*. Macromolecules, 2004. 37(20): pp. 7747-7761 <http://dx.doi.org/10.1021/ma035609+>
32. G. Chen, P. Cao, G. Wen and N. Edmonds, *Debinding behaviour of a water soluble PEG/PMMA binder for Ti metal injection moulding*. Materials Chemistry and Physics, 2013. 139(2-3): pp. 557-565 <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2013.01.057>
33. G. Chen, G. Wen, N. Edmonds, P. Cao and Y. Li, *Debinding kinetics of a water soluble binder system for titanium alloys metal injection moulding*. Key Engineering Materials, 2012. 520: pp. 174-180 <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.520.174>
34. V. P. Onbattuvelli, R. K. Enneti, S.-J. Park and S. V. Atre, *The effects of nanoparticle addition on binder removal from injection molded aluminum nitride*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2013. 36(0): pp. 77-84 <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2012.07.003>
35. V. P. Onbattuvelli, R. Chinn, R. K. Enneti, S.-J. Park and S. V. Atre, *The effects of nanoparticle addition on binder removal from injection molded silicon carbide*. Ceramics International, 2014. 40(9): pp. 13861-13868 <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.05.104>
36. K. S. Hwang, G. J. Shu and H. J. Lee, *Solvent debinding behavior of powder injection molded components prepared from powders with different particle sizes*. Metallurgical and Materials Transactions A, 2005. 36(1): pp. 161-167 <http://dx.doi.org/10.1007/s11661-005-0148-6>
37. P. Ewart, D. Zhang and S. Ahn, *Removal of the water soluble binder components from titanium and titanium alloy powder compacts produced by MIM*. Key Engineering Materials, 2012. 520: pp. 181-186 <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.520.181>
38. R. V. B. Oliveira, V. Soldi, M. C. Fredel and A. T. N. Pires, *Ceramic injection moulding: influence of specimen dimensions and temperature on solvent debinding kinetics*. Journal of Materials Processing Technology, 2005. 160(2): pp. 213-220 <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2004.06.008>

39. M. A. Omar, R. Ibrahim, M. I. Sidik, M. Mustapha and M. Mohamad, *Rapid debinding of 316L stainless steel injection moulded component*. Journal of Materials Processing Technology, 2003. 140(1–3): pp. 397-400
[http://dx.doi.org/10.1016/S0924-0136\(03\)00772-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0924-0136(03)00772-6)
40. M. T. Zaky, *Effect of solvent debinding variables on the shape maintenance of green molded bodies*. Journal of Materials Science, 2004. 39(10):pp.3397-3402 <http://dx.doi.org/10.1023/b:jmsc.0000026942.64551.97>
41. M. R. Harun, N. Muhamad, A. B. Sulong, N. H. M. Nor, K. R. Jamaludin and M. H. Ibrahim, *Solvent Debinding Process for ZK60 Magnesium Alloy Mim Compact*. Jurnal Teknologi, 2012. 59(2): pp. 159-168
42. S. Hu and K. Hwang, *Length change and deformation of powder injection-molded compacts during solvent debinding*. Metallurgical and Materials Transactions A, 2000. 31(5): pp. 1473-1478
43. R. H. Bogner, S. L. LaPorte, B.-M. Hartz, D. L. Albanese and M. Bradley, *Experimental evidence for the development of a microviscous layer near the surface of dissolving polyethylene glycol*. International Journal of Pharmaceutics, 1997. 151(2): pp. 155-164
[http://dx.doi.org/10.1016/S0378-5173\(97\)04878-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0378-5173(97)04878-3)
44. N. Chuankrerkkul, P. F. Messer and H. A. Davies, *Flow and void formation in powder injection moulding feedstocks made with PEG/PMMA binders Part 1 – Experimental observations*. Powder Metallurgy, 2008. 51(1): pp. 66-71 <http://dx.doi.org/10.1179/174329008x271600>
45. N. Chuankrerkkul, P. F. Messer and H. A. Davies, *Flow and void formation in powder injection moulding feedstocks made with PEG/PMMA binders Part 2 – Slip band model*. Powder Metallurgy, 2008. 51(1): pp. 72-77 <http://dx.doi.org/10.1179/174329008x271628>
46. M. D. Hayat, *Effect of PEG molecular weight on rheological properties of Ti-MIM feedstocks and water debinding behaviour*. Powder Technology, 2015. 270: pp. 296-301 <http://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2014.10.035>
47. S. Liang, B. Huang, Z. A. Ahmad, A. F. Mohd Noor and K. Hussin, *Preparation and evaluation of Al₂O₃ plastic forming feedstock with partially water soluble polymer as a binder*. Journal of Materials Processing Technology, 2003. 137(1–3): pp. 128-131
[http://dx.doi.org/10.1016/S0924-0136\(02\)01099-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0924-0136(02)01099-3)

48. W. Liu, X. Yang, Z. Xie, C. Jia and L. Wang, *Novel fabrication of injection-moulded ceramic parts with large section via partially water-debinding method*. Journal of the European Ceramic Society, 2012. 32(10): pp. 2187-2191 <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2012.03.005>
49. B. Derfuss, M. Gruhl, C. A. Rottmair, A. Volek and R. F. Singer, *Net-shape production of graphite parts via powder injection moulding of carbon mesophase*. Journal of Materials Processing Technology, 2008. 208(1-3): pp. 444-449 <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2008.01.019>
50. J. Hidalgo, A. Jiménez-Morales and J. M. Torralba, *Torque rheology of zircon feedstocks for powder injection moulding*. Journal of the European Ceramic Society, 2012. 32(16): pp. 4063-4072 <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2012.06.023>
51. J. Hidalgo, A. Jiménez-Morales and J. M. Torralba, *Thermal stability and degradation kinetics of feedstocks for powder injection moulding – A new way to determine optimal solid loading?* Polymer Degradation and Stability, 2013. 98(6): pp. 1188-1195 <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.03.018>
52. H. I. Bakan, *Injection moulding of alumina with partially water soluble binder system and solvent debinding kinetics*. Materials Science and Technology, 2007. 23(7): pp. 787-791 <http://dx.doi.org/10.1179/174328407x161196>
53. G. Chen, G. Wen, N. Edmonds and P. Cao, *Water debinding behaviour of water soluble Ti-MIM feedstock*. Powder Metallurgy, 2015. 58(3): pp. 220-227 <http://dx.doi.org/10.1179/1743290115Y.0000000003>
54. X. Yang, C. Jia, Z. Xie, W. Liu and Q. Liu, *Water-Soluble Binder System Based on Poly-Methyl Methacrylate and Poly-Ethylene Glycol for Injection Molding of Large-Sized Ceramic Parts*. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2013. 10(2): pp. 339-347 <http://dx.doi.org/10.1111/j.1744-7402.2011.02745.x>
55. S. Roberjot, D. Auzène and T. Boulanger, *Water solvent debinding for pim parts*, presented at the Proceedings of the World Powder Metallurgy Congress and Exhibition World PM 2010.
56. S. T. Lin and R. M. German, *Interaction between binder and powder in injection moulding of alumina*. Journal of Materials Science, 1994. 29(19): pp. 5207-5212 <http://dx.doi.org/10.1007/BF01151118>

57. T.-Y. Chan and S.-T. Lin, *Effects of stearic acid on the injection molding of alumina*. Journal of the American Ceramic Society, 1995. 78(10): pp. 2746-2752 <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1995.tb08050.x>

58. A. Royer, T. Barriere and J. C. Gelin, *The degradation of poly(ethylene glycol) in an Inconel 718 feedstock in the metal injection moulding process*. Powder Technology, 2015. 284: pp. 467-474 <http://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2015.07.032>

59. J. Hidalgo, J. M. Contreras, S. González, A. Jiménez-Morales and J. M. Torralba, presented at the Proceedings of the World Powder Metallurgy Congress and Exhibition, World PM 2010.

60. R. M. German and A. Bose, *Injection Molding of Metals and Ceramics*. (Metal Powder Industries Federation, 1997).

61. B. Hausnerová, *Rheological characterization of powder injection molding compounds*. Polimery, 2010. 55(1): pp. 3-11

62. J. Hidalgo, A. Jiménez-Morales, T. Barriere, J. C. Gelin and J. M. Torralba, *Capillary rheology studies of INVAR 36 feedstocks for powder injection moulding*. Powder Technology, 2015. 273: pp. 1-7 <http://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2014.12.027>

63. M.-S. Huang and H.-C. Hsu, *Effect of backbone polymer on properties of 316L stainless steel MIM compact*. Journal of Materials Processing Technology, 2009. 209(15-16): pp. 5527-5535 <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2009.05.011>

Capítulo 5

Optimización de la carga de polvo de los *feedstocks* en desarrollo

5.1 INTRODUCCIÓN.....	145
5.2 ESTUDIO DE OPTIMIZACIÓN DE LA CARGA	151
5.2.1 Reometría de torque	152
5.2.2 Medidas de densidad.....	155
5.2.3 Método de absorción en aceite	156
5.2.4 Reología capilar.....	157
5.2.5 Análisis de las piezas en verde mediante radiografía	160
5.2.6 Evaluación del proceso PIM completo	161
5.3 CONCLUSIONES PARCIALES	165
5.4 REFERENCIAS	168

Optimización de la carga de polvo de los *feedstocks* en desarrollo

La clave del éxito en el proceso de moldeo por inyección de polvos es partir de un *feedstock* de alta calidad. La optimización de la carga de polvo es crítica en el desarrollo del proceso, ya que determina la viabilidad y el éxito de todas sus etapas. Un balance óptimo entre los polvos y el sistema ligante en un *feedstock* dota a la mezcla de la viscosidad adecuada para ser moldeada y a su vez, la cohesión entre partículas permite mantener la forma tras la etapa de eliminación del ligante. Además, se obtienen las mejores propiedades tras la sinterización.

5.1 INTRODUCCIÓN

En el desarrollo de nuevos *feedstock*, es importante conocer el contenido óptimo de polvo en el sistema ligante. En la Figura V-1, se representan los bocetos de las tres situaciones posibles de la dispersión del polvo en el ligante en función de la carga.

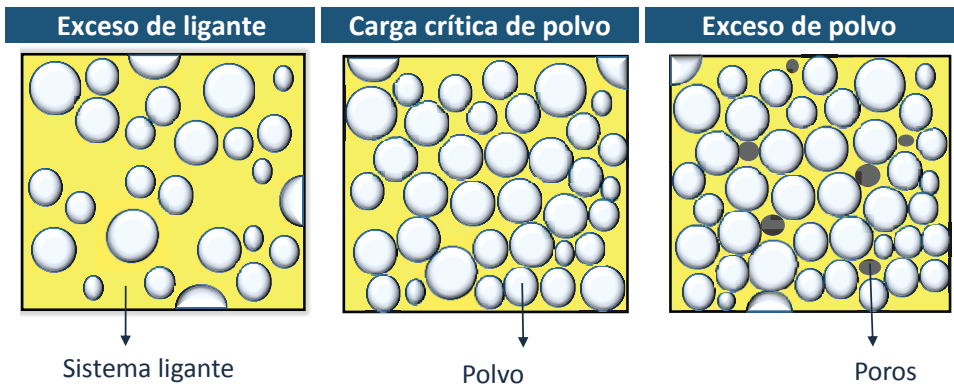


Figura V-1. Esquema de las tres situaciones posibles de dispersión de polvo en el ligante en función de su contenido

Un exceso de ligante puede favorecer la separación polvo-polímero durante la etapa de inyección, dando lugar a piezas heterogéneas en las que existen gradientes de densidad. Además, la etapa de eliminación del ligante es más sensible a la aparición de defectos, incluso las piezas pueden perder su

integridad y desmoronarse. Por lo que es necesario que la cinética de eliminación sea lenta y así, evitar los defectos durante esta etapa a pesar de incrementar considerablemente el tiempo del proceso. Por último, durante la sinterización se produce una gran contracción, lo que implica una mayor dificultad en el control dimensional y en la reproducibilidad de las piezas.

Bajo la condición de carga crítica de polvo, se alcanza el empaquetamiento máximo de las partículas y el espacio libre entre ellas es ocupado por el ligante. En esta situación, el ligante no es suficiente para dotar al sistema de las propiedades reológicas adecuadas para la inyección.

Por último, un exceso de polvo dificulta la inyección, ya que la viscosidad del *feedstock* es muy elevada y además aumenta el riesgo de contaminación por abrasión. En este caso, no hay suficiente ligante para rellenar los huecos entre las partículas dando lugar a la porosidad.

El porcentaje de polvo óptimo de un *feedstock* se encuentra generalmente entre un 2-5% [1] menos que el de carga crítica, aunque puede llegar incluso a estar por debajo del 7-8% [2]. Al tener mayor contenido de ligante que en la condición de carga crítica de polvo, las propiedades reológicas son más favorables y permite la obtención de piezas densas y homogéneas. Además, se minimiza la aparición de defectos y se tiene un mayor control dimensional, por lo que se obtienen piezas con mayor reproducibilidad y estrechas tolerancias. Todo ello permite la obtención de piezas de mayor calidad y con propiedades óptimas.

Una primera aproximación a la carga crítica en volumen de polvo (CCVP), puede alcanzarse de manera rápida y sencilla a través de la relación entre la densidad del polvo vibrado y la densidad teórica [3]. La densidad de polvo vibrado o *tap density*, es la mayor densidad obtenida tras la vibración del polvo. Sin embargo, hay que tener en cuenta que este valor se puede ver afectado por la formación de aglomerados, y éstos podrían desaparecer debido a los esfuerzos generados en la etapa de mezcla con el ligante, alterando los valores de CCVP. Algunos estudios emplean este parámetro para estimar la carga crítica, pero no es muy aproximado, ya que la carga óptima puede encontrarse entre un 6-22% menos que el porcentaje de carga crítica [4, 5].

Otro procedimiento sencillo empleado para obtener un valor de carga crítica de polvo con mayor precisión, es mediante el método de absorción en aceite, desarrollado por Janardhana [6]. Con este método, se obtiene la mínima cantidad de ligante, de baja viscosidad, necesario para cubrir las partículas con una capa que permite su dispersión y rellena los huecos entre

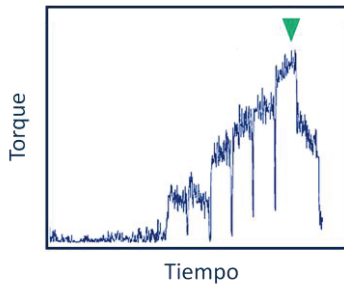


Figura V- 2. Gráfica teórica de un reograma obtenido por el método de absorción en aceite

ellas. Este método, se lleva a cabo mediante reometría de torque. Se añaden intervalos de aceite a un volumen de polvo, ambos conocidos, durante la mezcla y se analiza el momento en el que ésta deja de ser coherente, lo que se traduce en una caída del torque. Son muchas las investigaciones que estiman

la carga crítica de esta manera [7-10]. En la Figura V- 2, se muestra un esquema de un reograma a partir del cual se puede analizar la carga crítica. La señal marca el volumen de aceite máximo admitido por el polvo, correspondiente con el de volumen de carga crítica de polvo. Este proceso se encuentra detallado en el apartado 3.3.1.5 del Capítulo 3.

La carga crítica de polvo en el ligante en desarrollo, también se puede estimar a partir de las medidas de densidad de los *feedstocks*. Este método, se basa en comparar la densidad teórica de los *feedstocks*, obtenida mediante la regla de las mezclas, con la experimental en función de la carga de polvo. Cuando se supera el valor de carga crítica de polvo, no hay suficiente ligante en el sistema para poder rellenar los huecos entre partículas, por lo que se generan poros. La existencia de poros hace que disminuya la viscosidad del *feedstock*, alejándose de los valores teóricos. Por ello la carga crítica se puede determinar para aquel valor a partir de cual existe una notable diferencia en la densidad respecto a la teórica. El valor obtenido para un 100% de carga de polvo es el que corresponde con la densidad vibrada obtenida del polvo con el máximo empaquetamiento [11]. El análisis de los resultados de densidad se muestra de manera esquematizada en la Figura V- 3.

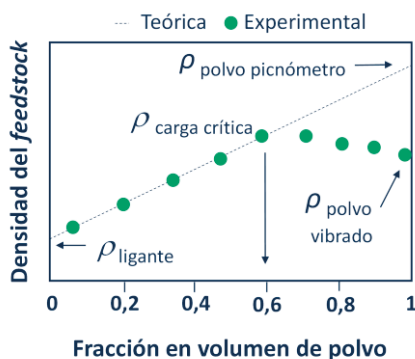


Figura V- 3. Representación esquemática general de las densidades de los *feedstocks* en función de la carga de polvo

Sin duda, el procedimiento más empleado para analizar la carga crítica es la reometría de torque del *feedstock*. Esta técnica permite analizar el par de torsión que ejercen los rotores durante la etapa de mezcla, también denominado torque. Durante la mezcla, el torque se ve influenciado por la carga de polvo ya que, generalmente éste aumenta al aumentar la carga. Cuando la carga de polvo llega a su valor crítico, las curvas de torque son inestables, indicando la no homogeneidad de la mezcla (incluso pueden llegar a no estabilizarse y aumentar con el tiempo). En ocasiones no se observa claramente el aumento de torque en función de la carga, sin embargo, si se representan los valores de torque estabilizados en función de la carga, se puede observar un cambio de tendencia que se puede relacionar con el valor de carga crítica [12]. Con el fin de minimizar el número de mezclas completas de cada *feedstock*, se puede ir incrementando el porcentaje de polvo para un mismo ligante en una mezcla. Sin embargo, a pesar de que se ha validado en diferentes estudios [13, 14], es necesario tener en cuenta que el volumen de *feedstock* en la cámara de mezcla varía al añadir polvo, por lo que el volumen no es el mismo en cada carga y podría afectar a los valores de torque obtenidos. En la Figura V- 4 se representan a modo de ejemplo, las diferentes formas de analizar la carga crítica mediante este procedimiento.

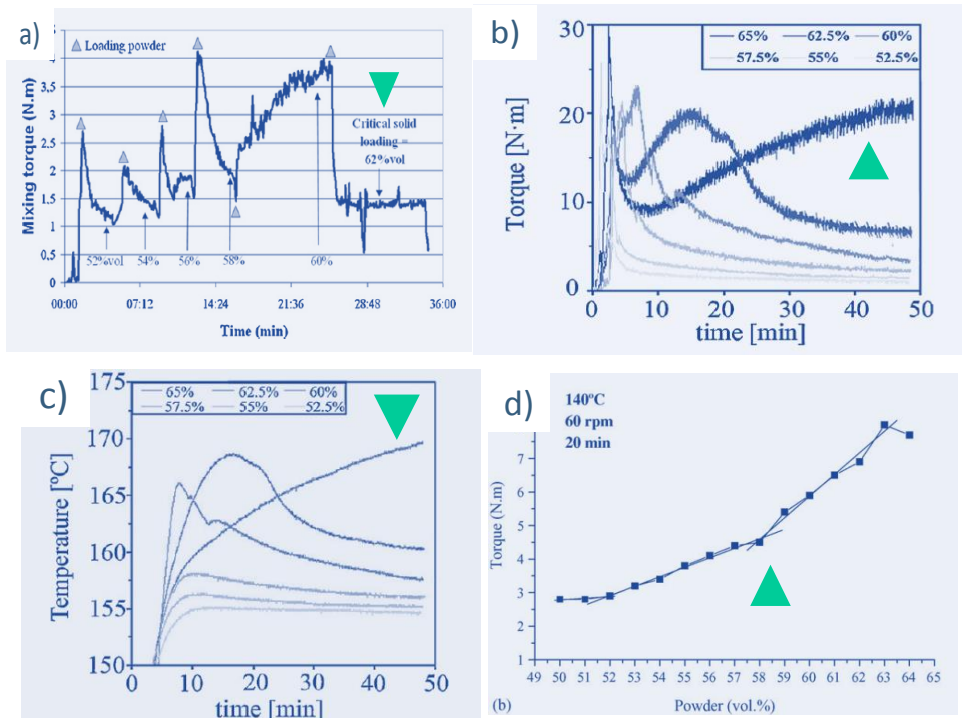


Figura V- 4. Gráficas tomadas como ejemplo para realizar el análisis general de la reometría de torque para evaluar la carga crítica de los *feedstocks*: a) mediante incrementos de polvo en la mezcla de forma continua (adaptado de [13]), b) evolución de las curvas de torque c) temperatura de *feedstocks* con diferentes cargas obtenidas de diferentes mezclas (adaptado de [15]), y d) valores de torque estabilizado para diferentes *feedstock* en función de la carga (adaptado de [12]). El triángulo marca la carga crítica en cada caso

La reología capilar también permite obtener valores de carga crítica de polvo aunque con una mayor carga de trabajo y número de ensayos. Una manera sencilla de descartar cargas de polvo demasiado altas es analizando el cumplimiento de los requerimientos reológicos en PIM, es decir, un valor límite de viscosidad de 1000 Pa·s [16, 17] y analizar la homogeneidad (ver Figura V- 5). Mediante ensayos a velocidad de cizalla constante en función del tiempo, se puede observar la variación de viscosidad. La presencia de inestabilidades en las curvas significa la no homogeneidad y, por tanto, valores cercanos a la carga crítica o al menos, superiores a los de carga óptima [18, 19].

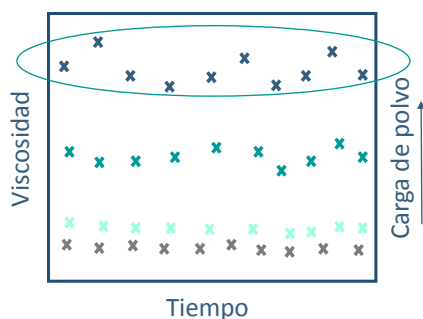


Figura V- 5. Esquema de la evaluación de la homogeneidad de *feedstocks* mediante medidas de viscosidad por reología capilar en función de la carga

Hasta ahora, los métodos mencionados permiten la obtención o la aproximación a una carga crítica, sabiendo que la carga óptima será menor. Sin embargo, la determinación de la carga óptima del *feedstock* se puede relacionar con aquella, a partir de la cual se obtienen los parámetros reológicos óptimos para el proceso. Los más empleados son 1) el índice de flujo, que indica el carácter pseudoplástico de la mezcla y 2) la energía de activación, un parámetro que refleja la dependencia de la viscosidad con la temperatura. Las mejores propiedades reológicas se obtienen con valores bajos de índices de flujo y energía de activación [8, 20-23]. La reología de los *feedstocks*, no sólo depende del sistema ligante sino que las propiedades de los polvos también influyen en las propiedades reológicas de los *feedstocks*, presentando mayores valores de viscosidad y en general peores propiedades reológicas cuando se emplean polvos con morfología irregular [24]. Aunque en este trabajo, no se emplean modelos teóricos, es importante indicar que existen multitud de modelos que permiten predecir la carga crítica de un fluido en función de su viscosidad, entre los que destacan el modelo de Eilers [25], de Mooney [26], de Maron-Pierce [27], de Chong-Christiansen-Baer [28] y el de Janardhana [10] este último es el que mejor se ajusta a los datos experimentales de los *feedstocks*. Recientemente se ha propuesto un modelo global, más completo, donde se tiene en cuenta la influencia de la velocidad de cizalla, la temperatura, la carga de polvo y el tamaño de partícula en la viscosidad [29].

La obtención de la carga óptima de un *feedstock* no se logra de manera directa. Generalmente, los resultados de carga óptima se contrastan con varios métodos. La carga óptima se puede establecer, vigilando el cumplimiento de una serie de requerimientos de homogeneidad y propiedades reológicas del *feedstock*. La homogeneidad se puede evaluar a través de la estabilidad de las curvas de torque, la desviación en los valores de densidad o incluso en la estabilidad de la viscosidad en condiciones constantes de velocidad de cizalla en función del tiempo [23, 30]. Sin embargo, las etapas a lo largo del proceso PIM también se ven influenciadas por la carga de polvo y es necesario llegar a un compromiso en los valores de carga para que sea la óptima en el proceso global. En muchas ocasiones, la manera más fiable de determinar la carga óptima es completando el proceso PIM analizando el desarrollo de cada etapa, la posible distorsión de las piezas o las propiedades de las piezas procesadas, aunque ello suponga una mayor inversión de tiempo y trabajo [12, 31].

5.2 ESTUDIO DE OPTIMIZACIÓN DE LA CARGA

El sistema ligante basado en una composición de PEG de bajo peso molecular (PEG4K y PEG1.5K) y CAB de alto peso molecular (CAB30K) denominado B6 cuya composición se refleja en la Tabla VI-5 del Capítulo 4, permite obtener *feedstock* homogéneos e inyectables con un 57.5 vol. % de polvo de circón. Además, la eliminación del ligante soluble en agua se realiza sin generar defectos ni distorsionar las piezas. Sin embargo, el valor de torque alcanzado tras la mezcla es muy bajo, al igual que la viscosidad que presenta, lo que podría indicar que la carga de polvo que admite este sistema ligante podría incrementarse. Un aumento de carga podría derivar en la mejora de las propiedades finales de las piezas. Generalmente, cada sistema ligante posee un contenido de polvo óptimo y en este estudio, es necesario estimarlo ya que se ha modificado su composición.

5.2.1 Reometría de torque

La reometría de torque es el método más utilizado para evaluar el contenido de polvo de un *feedstock*. Las curvas de torque en función del tiempo de mezcla se denominan reogramas.

Generalmente en un reograma se pueden distinguir tres zonas. La primera de ellas corresponde a la carga del *feedstock* en la cámara de mezclado, donde se pueden observar caídas en el valor del torque debidas a la apertura de la cámara para introducir más material. Una vez que se ha introducido todo el producto en la cámara de mezcla, el torque aumenta. Este incremento del torque se debe a la desaglomeración y reorganización del polvo en el ligante a medida que éste se va fundiendo y a la fricción entre las partículas de polvo.

La segunda zona se corresponde con el tiempo de estabilización, es decir, desde el pico máximo en el torque hasta que éste se estabiliza. En esta etapa continúan los procesos de reorganización y desaglomeración en el sistema y la mezcla se va homogeneizando, por lo que el torque comienza a disminuir.

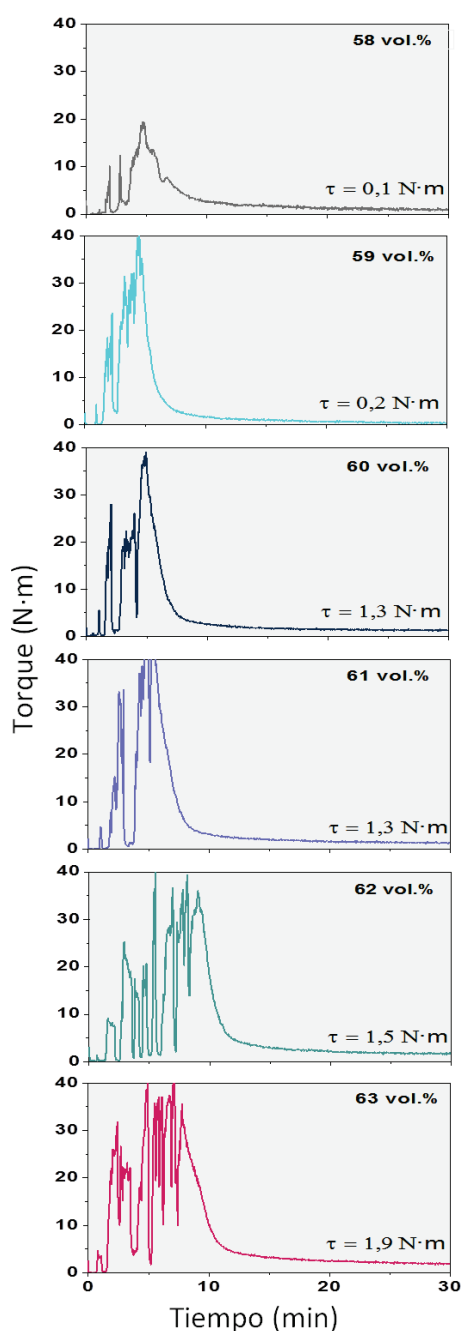


Figura V- 6. Reometría de torque de *feedstock* con cargas de 58-63 vol.% a 160°C y 50 rpm basado en B6

Finalmente su valor se estabiliza indicando que se ha alcanzado una homogeneidad en la mezcla. En la Figura V- 6 se representan las curvas de torque en función del tiempo durante la etapa de mezcla para diferentes porcentajes de polvo que varían entre el 58-63 vol%. Se puede observar que todas las curvas se estabilizan, lo que podría indicar que se obtienen *feedstock* homogéneos para todas las cargas, por lo que no se puede descartar ninguna carga por no alcanzar una mezcla homogénea. El valor del torque estabilizado a los 30 minutos de mezcla aumenta ligeramente con la carga, sin embargo no se puede destacar ningún aumento exagerado de torque, ya que todos ellos presentan valores bajos y muy cercanos entre ellos. No se puede definir ninguna carga como crítica del sistema teniendo en cuenta el valor de torque final, ya que no hay ninguno demasiado elevado que dificulte la etapa de moldeo. Aunque la reometría de torque no indica valores de viscosidad, sí que está relacionada con la viscosidad del sistema y sirve para comparar sistemas. Tampoco se puede analizar el cambio de tendencia en los valores finales de torque como se comprobó en el estudio [12] con el fin de optimizar la carga cuando se usan partículas con propiedades no convencionales en PIM, principalmente con morfología angular.

Para valores de carga bajos, la mezcla se homogeneiza casi de manera inmediata, sin embargo en el *feedstock* con carga de polvo de 63 vol.%, se requiere un mayor tiempo de estabilización. La principal diferencia entre los *feedstocks* con diferentes cargas es la facilidad con la que se mezclan los polvos con el ligante. Al aumentar la carga de polvo es necesario llenar la cámara de mezcla progresivamente, ya que los valores de torque iniciales aumentan demasiado, por lo que se requiere un tiempo para que la mezcla se funda y se reorganice el polvo en el ligante progresivamente. El descenso brusco de la temperatura en las curvas de la Figura V- 7, corresponde con las aperturas de la cámara de mezcla con el fin de introducir el material. La temperatura del proceso (160 °C) se alcanza tras superar los 5 primeros minutos de mezcla, y es a partir de este tiempo cuando la mezcla empieza a ser efectiva. En las curvas de temperatura, se observa un pico que se puede relacionar con el aumento de temperatura debido a la fricción de las partículas mientras se reorganizan en el ligante, siendo más notable a mayor carga. Cuando las partículas se han organizado en el ligante, la fricción entre ellas disminuye y la temperatura se estabiliza. En este estudio, la

temperatura se estabiliza para todas las cargas de polvo, por lo que la temperatura alcanzada durante la mezcla tampoco revela ningún porcentaje de polvo como carga crítica ya que, a pesar de que existen unos grados de diferencia entre las cargas, todas se estabilizan.

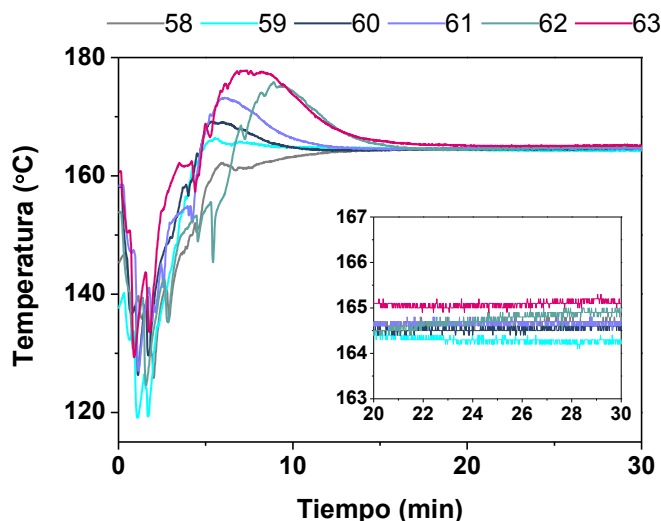


Figura V- 7. Temperaturas alcanzadas en las mezclas de diferentes *feedstock* en función de la carga entre 58-63 vol.%. (Ampliación de la etapa final de la mezcla)

El estudio de la carga crítica de torque se realizó para mezclas de *feedstock* con una carga determinada en ensayos diferentes. El estudio en continuo, es decir, el realizado en un único ensayo mediante adiciones de polvo en intervalos como se ha realizado en otros casos [13, 14] no se pudo realizar con éxito ya que los valores de torque son similares para todas las cargas y la curva no presenta diferencias al aumentar la carga de polvo en intervalos de 2vol.%.

El comportamiento no convencional presentado en la reometría de torque para estos *feedstock*, es decir, la estabilización de las curvas incluso a cargas elevadas, puede estar favorecido por la composición del sistema ligante o por las propiedades de los polvos. En estudios previos está reportado que el comportamiento anormal en las curvas de torque podría deberse al empleo de polvos con morfología irregular [18, 21].

5.2.2 Medidas de densidad

La estabilización de las curvas de torque en la etapa de mezcla es un indicador de la obtención de *feedstock* homogéneos. Sin embargo, para analizar con más detalles la homogeneidad del *feedstock*, normalmente se realizan medidas de densidad de diferentes muestras verificando su reproducibilidad [17, 32]. De este modo, en algunos estudios, se ha descartado un valor de carga de polvo, por presentar una desviación estándar en los valores de densidad mayor que la del resto de *feedstock*, a pesar de obtenerse una curva de torque estable durante su mezcla [23]. En la Figura V- 8 se representan los valores de densidad experimentales y teóricos para diferentes cargas de polvo. La desviación estándar obtenida en los valores experimentales es muy pequeña, por lo que todas las cargas, en principio, generan *feedstock* homogéneos.

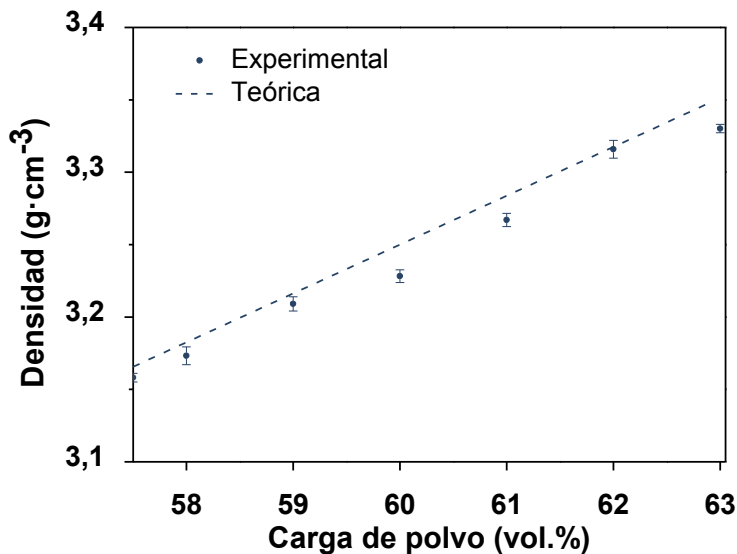


Figura V- 8. Valores teóricos y experimentales de la densidad de los *feedstocks* en función de la carga

Se puede estimar el valor de carga crítica de polvo de los *feedstocks* comparando los valores de densidad teóricos con los experimentales, teniendo en cuenta que los valores experimentales pueden ser ligeramente inferiores a los teóricos debido a la posible pérdida de material durante el proceso. En [8, 15, 19] se determina la carga crítica para aquel valor a partir del cual, el valor de la densidad experimental se aleja del valor teórico hacia

valores de densidad menores. Según este criterio, en este caso la carga crítica podría corresponderse con un contenido de polvo de 59 vol.%. Sin embargo, la diferencia no es muy destacable. Al incrementar la carga, en vez de distanciarse los valores experimentales de los teóricos, se aproximan de nuevo. Estos resultados se asemejan a los obtenidos en [33], dónde se propone que los valores de densidad disminuyen cuando los poros se encuentran en el interior del *feedstock* y que a medida que aumenta la carga, comienza a existir porosidad abierta, por lo que los valores comienzan a aproximarse de nuevo a los teóricos. Una vez que la porosidad abierta es total, los valores experimentales se equiparan a los teóricos. Sin embargo, en los resultados obtenidos representados en la Figura V- 8, no existe una clara diferencia que permita establecer un valor de carga crítica de polvo, ya que para 63 vol.% la densidad experimental de nuevo es inferior a la teórica.

5.2.3 Método de absorción en aceite

El método de absorción en aceite es un método sencillo para obtener la carga crítica de polvo cerámico o metálico. Consiste en determinar el mínimo volumen de líquido necesario para cubrir las partículas de polvo y rellenar los huecos entre ellas. En la Figura V- 9 se representa la curva de torque a medida que se va incluyendo aceite en el sistema. Debido a la irregularidad y al tamaño de los polvos, se necesita mayor tiempo de ensayo y un mayor volumen de aceite hasta que la mezcla comienza a ejercer resistencia [34]. El torque aumenta progresivamente, ya que hay mayor cohesión en la mezcla, hasta que se forman aglomerados independientes que se mueven libremente en la cámara sin ejercer resistencia a los rotores por lo que el torque disminuye bruscamente. A partir de la adición de 16 ml de aceite, es cuando la mezcla de este polvo deja de ser coherente, lo que se traduce en un valor de carga crítica de polvo de 62 vol.%.

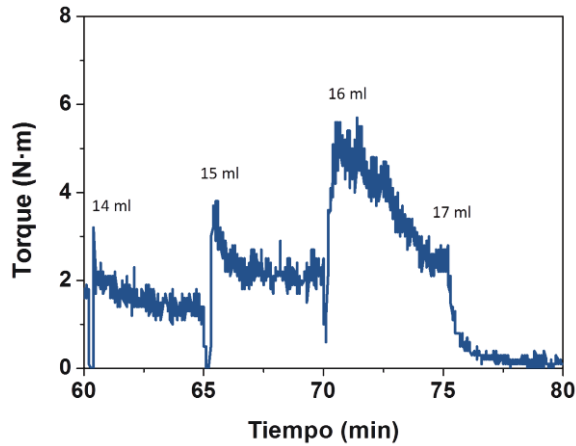


Figura V- 9. Reograma obtenido mediante el método de absorción en aceite para el polvo de circón

5.2.4 Reología capilar

El estudio de la homogeneidad de los *feedstocks* obtenidos, permite evaluar la carga crítica. La causa es que cuando la carga del polvo es excesiva y no hay ligante suficiente para mantener una dispersión de los polvos, se podría favorecer zonas ricas en polvo y zonas ricas en ligante. La densidad es una manera de analizar la homogeneidad, sin embargo en este estudio no se ha llegado a resultados concluyente por medio de esta medida. Otra manera de analizar la homogeneidad de los *feedstocks*, es estudiando la variación de la viscosidad para una velocidad de cizalla constante en función del tiempo. Como se muestra en la Figura V- 10 la variación de los datos obtenidos a bajas cargas es insignificante, sin embargo cuando aumenta la carga, la dispersión en los valores de viscosidad obtenidos es mayor. Mediante este método se puede descartar la carga de polvo de 63 vol.% para el moldeo por inyección de polvos.

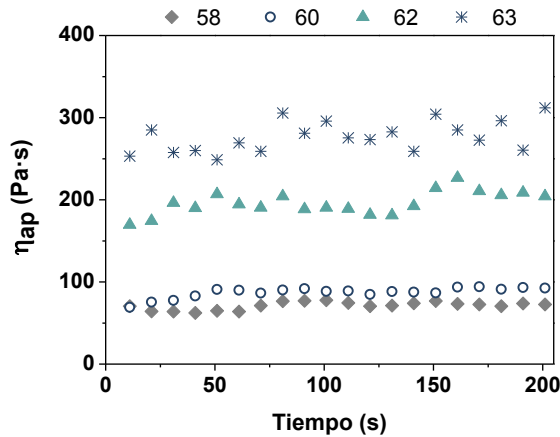


Figura V- 10. Viscosidad en función del tiempo a velocidad de cizalla constante de 1000 s^{-1} mediante reología capilar para 58-60-62 vol.% de contenido de polvo para evaluar la homogeneidad de los *feedstocks*

El análisis de la homogeneidad por reología capilar es práctico para descartar por exceso la carga de polvo. Sin embargo, la carga óptima se encuentra, de forma general, entre un 2-5% por debajo de la carga crítica. Una forma de acercarse a la carga óptima es analizando las propiedades reológicas del *feedstock*. En este caso se analiza la energía de activación, el parámetro que relaciona la viscosidad con la temperatura. En el moldeo por inyección, es fundamental que la viscosidad no sea sensible a los cambios de temperatura. Durante el llenado del molde, pueden producirse cambios en la temperatura que sí influyen en la viscosidad del sistema y podrían derivar en defectos de inyección en las piezas.

En la gráfica representada en la Figura V- 11, se obtienen los resultados tras la transformación lineal de la ecuación que relaciona la viscosidad con la temperatura. La pendiente de las rectas de ajuste de estos valores corresponde al valor de la energía de activación del *feedstock*. Los valores de energía de activación disminuyen cuando aumenta la carga de polvo y cuando se acercan al valor de carga crítica comienzan a aumentar. Este comportamiento se ha encontrado en muchos estudios de reología de *feedstock* [14, 20, 35], donde se explica que dicho comportamiento puede deberse a las diferencias en los coeficientes de dilatación del polvo y del ligante. El polvo presenta menor coeficiente de dilatación que los ligantes, por lo que al existir menor cantidad de ligante en el *feedstock*, las variaciones de temperatura causan menos expansión volumétrica en el sistema. Sin

embargo, al acercarse a valores de carga de polvo próximos a la carga crítica, la viscosidad aumenta bruscamente [1], lo que implica un aumento de la energía de activación. Por tanto, los *feedstocks* con la carga de polvo que presenten menor energía de activación, tendrán un mayor rango de temperaturas de inyección sin que varíe la viscosidad. De este modo, se minimiza el riesgo de aparición de defectos durante la inyección de las piezas. Para el sistema ligante objeto de estudio, el valor mínimo de energía de activación se obtiene para una carga de polvo de 60 vol.%, como puede observarse en la Figura V- 12.

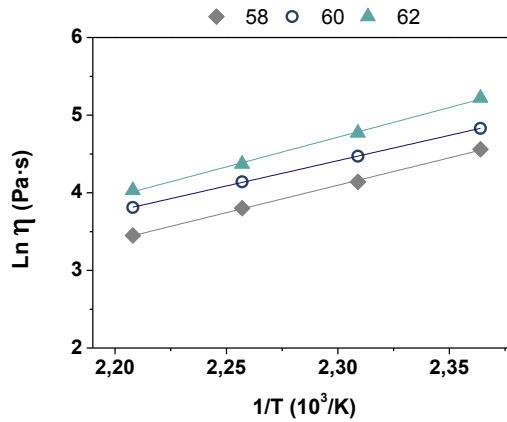


Figura V- 11. Dependencia de la viscosidad en función de la temperaturas para los *feedstocks* en función de la carga de polvo, 58-60-62 vol.%

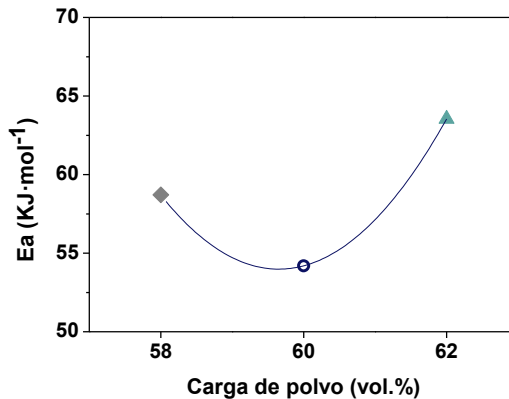


Figura V- 12. Energía de activación de los diferentes *feedstock* en función de la carga de polvo para 58-60-62 vol.%

5.2.5 Análisis de las piezas en verde mediante radiografía

Es importante obtener *feedstocks* homogéneos con propiedades reológicas adecuadas para la inyección con el fin de obtener piezas inyectadas sin defectos. La inyección de los *feedstocks* a alta presión se desarrolló sin problemas obteniéndose piezas inyectadas sin defectos superficiales. El control de calidad de las piezas se llevó a cabo a través de la reproducibilidad en la masa de las mismas. Sin embargo, un análisis del interior de las piezas mediante Rayos X, puede revelar defectos en su interior [36] o incluso detectar la separación entre el polvo y el sistema ligante [37, 38].

Las piezas se han analizado mediante radiografías obtenidas en un tomógrafo de Rayos X. En la Figura V- 13 se muestran las radiografías representativas de las piezas con diferente carga de polvo. Las líneas horizontales, son interferencias debidas al equipo, pero no afectan al ensayo. En la radiografía correspondiente a una carga de polvo del 58 vol.% se puede observar una proyección no homogénea de la pieza en ambas direcciones. Las zonas más claras de la imagen podrían corresponderse con pequeñas

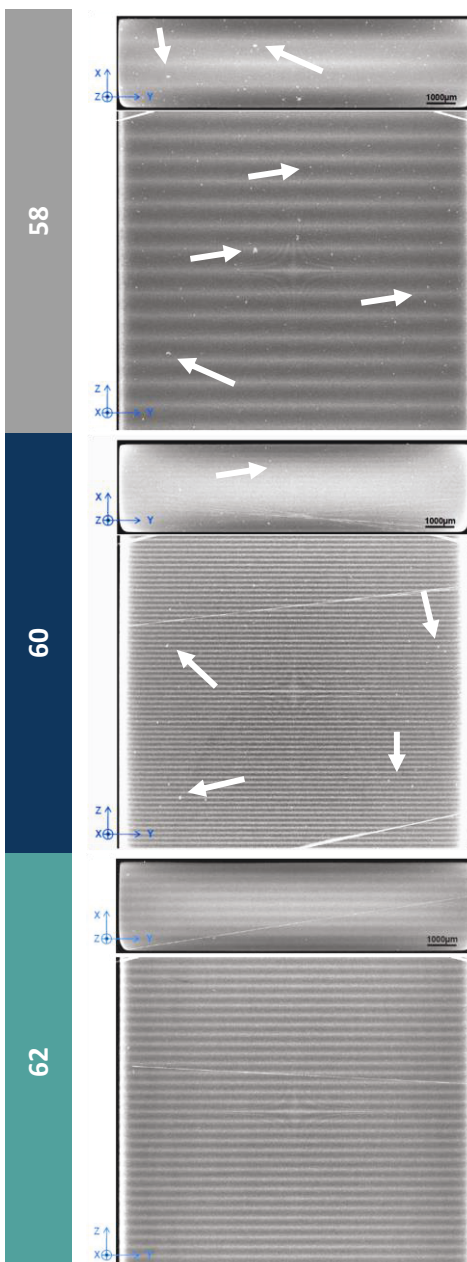


Figura V- 13. Radiografía de las piezas en verde con 58-60-62 vol.% de carga basado en B6. Corte transversal (superior) y longitudinal (inferior)

aglomeraciones de polvo. Esta falta de homogeneidad, no se ha podido detectar previamente mediante las medidas de densidad, pero podría influir en la etapa de sinterización. Los gradientes de densidad y las tensiones residuales podrían afectar a las propiedades finales de las piezas. En la proyección de la pieza inyectada con un 60 vol.%, se puede observar que las aglomeraciones se reducen considerablemente, para llegar a desaparecer cuando la carga alcanza un contenido de polvo del 62 vol.%. Un alto porcentaje de polvo (62 vol.%) podría favorecer la distribución de las partículas en el ligante, ya que la fricción entre partículas y un menor contenido de ligante podrían generar mayores esfuerzos durante la mezcla que evitarían la formación de pequeñas aglomeraciones.

5.2.6 Evaluación del proceso PIM completo

La optimización de la carga en los sistemas ligantes en desarrollo es un procedimiento de alta complejidad debido a la gran cantidad de factores que influyen en el proceso (morfología, tamaño y distribución de polvos, composición del sistema ligante...). Sin embargo, las etapas posteriores del proceso también se ven influenciadas por la carga de polvo del *feedstock*. La etapa de eliminación del ligante, es crítica en la aparición de defectos como se ha discutido en el Capítulo 4. Por un lado, será más compleja y susceptible a la aparición de defectos a mayor porcentaje de ligante, donde se requerirán cinéticas de eliminación muy lentas para evitar los defectos. Por otro lado, si la carga de polvo es elevada, la eliminación del ligante a través de las partículas de polvo es más compleja, ya que se dispone de menos espacio entre partículas para que los gases tras la degradación puedan escapar hacia el exterior. En la etapa de sinterización, también pueden aparecer defectos, ya que la presencia de gradientes de densidad genera defectos durante la contracción de las piezas. Por eso, es importante que el *feedstock* tenga buenas propiedades reológicas para ser inyectado y el mayor porcentaje de carga de polvo para obtener un mayor control dimensional y las mejores propiedades tras la sinterización.

La mejor estrategia para comprobar si la carga de polvo es correcta consiste en completar el ciclo de PIM, analizando las fases restantes y las propiedades de las piezas tras la sinterización.

En este estudio se ha desarrollado con éxito la etapa de eliminación por disolución en agua del polietilenglicol (PEG) y se han obtenido piezas sin defectos tras la eliminación por degradación térmica del polímero restante (acetato butirato de celulosa CAB).

Tras la sinterización de las piezas con un ciclo de calentamiento a $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ a 1500°C durante tres horas, no se han observado defectos superficiales ni distorsión en las piezas para ningún porcentaje de polvo estudiado, por lo que no se puede descartar ninguna carga como se realiza en [31]. Sin embargo, tras el análisis de la variación dimensional (Figura V- 14) se puede observar que para las cargas de polvo de 60-62vol.% existe una menor contracción en el espesor de las piezas, con una gran desviación estándar de los valores medios. Es la carga 58vol.% la que presenta una contracción isotrópica, la cual minimiza posibles tensiones en la pieza que puedan provocar una disminución de sus propiedades.

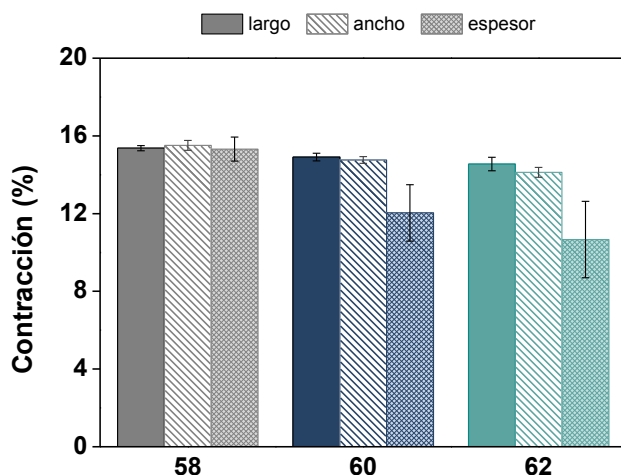


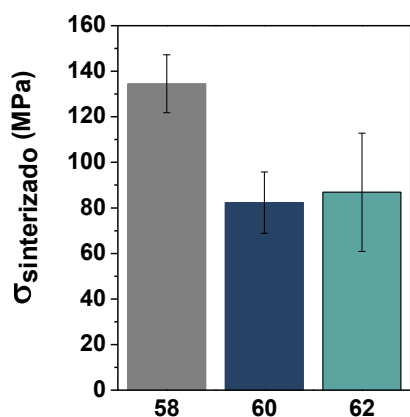
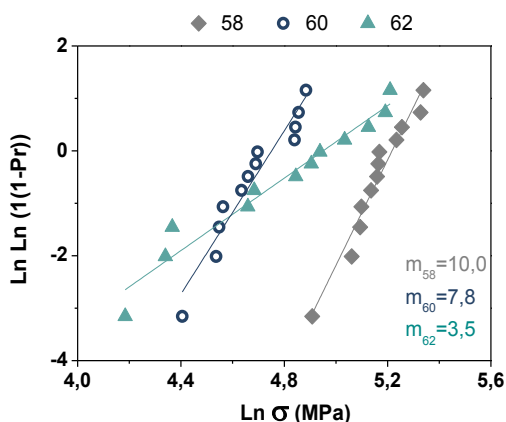
Figura V- 14. Contracción de las piezas tras el ciclo de sinterización en las tres direcciones para las cargas de polvo de 58-60-62 vol.%

La densidad relativa de las piezas se ha obtenido mediante inmersión en agua según la norma ASTM C373 (2014) [39]. Los valores aparecen reflejados en la Tabla V- 1. Se puede observar que la densidad aumenta al aumentar la carga de 58 a 60 vol.% para luego estabilizarse. Estos valores se encuentran dentro del rango de los obtenidos mediante otras técnicas de procesamiento (76-95% de densidad relativa) [40, 41].

Tabla V- 1. Densidad relativa de las piezas obtenidas para las diferentes cargas de los *feedstocks* en $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$

58	60	62
90.7 ± 0.9	92.2 ± 0.9	92.0 ± 0.5

Las mejores propiedades mecánicas obtenidas en las piezas finales se obtienen cuando se emplea la carga óptima de polvo en los *feedstocks*. En la Figura V- 15 se representan los valores de resistencia a flexión para las piezas inyectadas con una carga de circón de 58, 60 y 62vol.%.


 Figura V- 15. Resistencia a flexión de las piezas obtenidas a partir de los *feedstocks* con 58-60-62 vol.% de polvo

 Figura V- 16. Distribución de Weibull de las piezas sinterizadas obtenidas a partir de *feedstocks* con 58-60-62 vol.% de polvo

Como se puede observar, las piezas inyectadas con el *feedstock* de menor carga de polvo 58vol.% presentan la mayor resistencia a fractura. Los materiales frágiles experimentan una gran variabilidad en los valores de resistencia alcanzados, ya que cualquier defecto presente en las piezas debido al procesamiento, ejerce una gran influencia en la resistencia, ya que actúa de concentrador de tensiones favoreciendo su ruptura. Las piezas inyectadas con un 62 vol.% de polvo, son las que presentan mayor dispersión. La distribución más empleada para describir la homogeneidad de la resistencia mecánica de un material, y por tanto su fiabilidad, es la desarrollada por *Weibull*, quien propuso una fórmula empírica para relacionar la probabilidad de fallo con la tensión. A partir de la pendiente de las rectas representadas en la Figura V- 16, se obtienen los valores de los

módulos de *Weibull* para las piezas obtenidas a partir de los *feedstocks* de distintas cargas de polvo. El módulo de *Weibull* se puede relacionar con la fiabilidad que presentan las piezas. Normalmente las cerámicas técnicas presentan un módulo entre 5-22, por lo que los *feedstocks* con carga de polvo de 58 vol.% presentan el mejor valor de módulo de *Weibull*, $m=10$, dentro de los valores típicos de las cerámicas técnicas. El valor de resistencia a flexión de piezas de circon se encuentra entre 150-320 MPa [42, 43], siempre teniendo en cuenta que los mayores valores se alcanzan cuando se emplean polvos de circon puros sintéticos y métodos avanzados de consolidación como puede ser el prensado en caliente. La resistencia a flexión para 58 vol.% presenta un valor aceptable, teniendo en cuenta que no se ha optimizado el ciclo de sinterización, (presenta un valor muy superior al obtenido en [44] de 70 MPa aproximadamente).

Analizando la superficie de fractura de las piezas sinterizadas (Figura V- 17), se puede observar una fractura frágil con de cohesión transgranular, es decir, la fractura se ha propagado a través de los granos y se pueden observar facetas de clivaje indicadas con las flechas blancas.

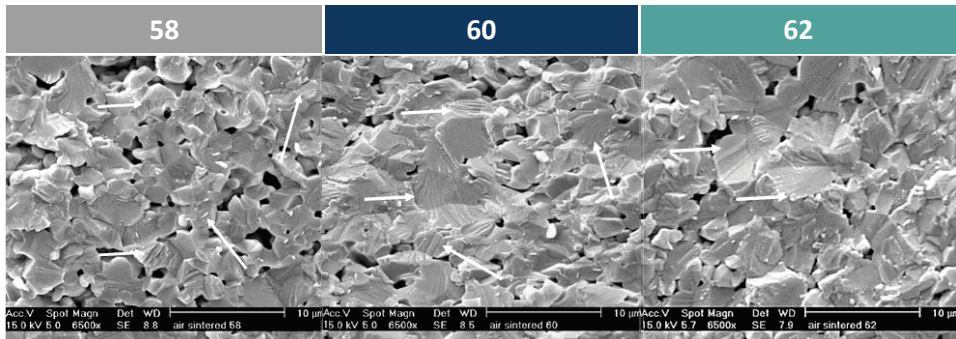


Figura V- 17. Superficies de fractura de las piezas sinterizadas obtenidas a partir de los *feedstocks* con 58-60-62vol.% de polvo. Las flechas indican las facetas de clivaje

Si se analiza la superficie de fractura de forma macroscópica (Figura V- 18) se pueden observar claramente los defectos presentes en la sección central de la pieza. Estas grietas son las responsables de una menor contracción en el espesor de las piezas para las cargas de 60-62 vol%. Además podrían afectar a los valores de densidad obtenidos en las piezas de 62 vol.%, ya que a pesar de estar inyectadas con mayor cantidad de polvo, poseen menor densidad. Y

sin duda alguna, son las responsables de los bajos valores de resistencia a flexión y del módulo de *Weibull*.

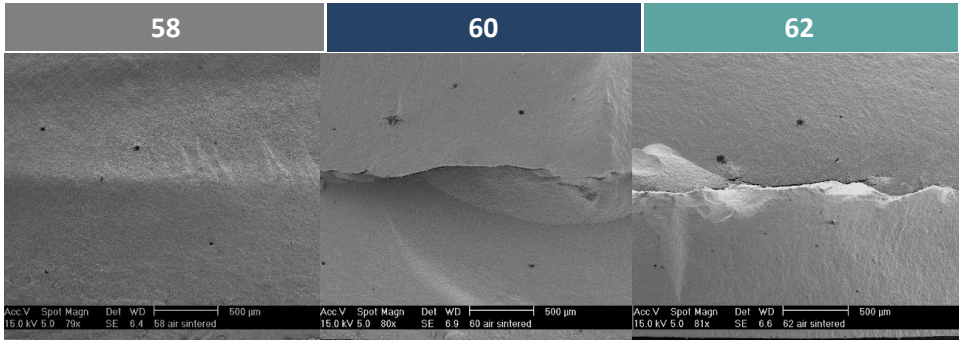


Figura V- 18. Macrográficas de las superficies de fractura de las piezas sinterizadas obtenidas a partir de los *feedstocks* con 58-60-62 vol.% de polvo

5.3 CONCLUSIONES PARCIALES

Se ha analizado el contenido en carga de polvo para el sistema ligante basado en PEG de bajo peso molecular (PEG4K y PEG1.5K) y CAB de alto peso molecular (CAB30K) denominado B6, cuya composición se refleja en la Tabla VI-5 del capítulo 4.

Se han desarrollado distintos métodos con el fin de contrastar los resultados obtenidos:

- Mediante el análisis de la reología de torque durante la etapa de la mezcla del *feedstock*, se ha obtenido un resultado no convencional de las curvas de torque.
 - Las curvas de torque se estabilizan incluso para valores muy elevados de contenido de polvo (63 vol%), teniendo en cuenta que en el moldeo por inyección de cerámicos la carga óptima (típica) se encuentra entre 55-60 vol% [45].
 - Los valores de los torques estabilizados son muy similares entre ellos, sin poder distinguir un incremento considerable entre ellos al aumentar el contenido de polvo que permita descartar dicha carga.

- No se puede aplicar el método desarrollado para la obtención de la carga cuando el polvo presenta características no convencionales para PIM, principalmente cuando presenta morfología irregular, ya que no se observa un cambio de tendencia en los valores de torque estabilizados en función de la carga.
- No se pudo llevar a cabo el análisis de la carga en continuo mediante reometría de torque, ya que no se observaban diferencias de torque al incrementar la carga.
- La temperatura se estabiliza para todo el rango de cargas de polvo analizadas, por lo que tampoco se puede descartar ninguna carga mediante este análisis.

El método más empleado en el estudio de la carga crítica de polvo no es efectivo para este sistema. Este comportamiento fuera de lo normal se debe principalmente a la morfología irregular del polvo.

- A través del análisis de la densidad de los *feedstocks*, tampoco se obtienen resultados concluyentes de carga crítica de polvo.
 - La desviación estándar de los valores medios de densidad es insignificante en todas las cargas de polvo estudiadas. Ninguna de ellas destaca por presentar una desviación estándar considerable como para poder descartar dicha carga por no ser homogénea.
 - El análisis de la densidad experimental respecto a la teórica de los *feedstocks* con diferentes cargas de polvo tampoco es concluyente. No se distingue de forma evidente una diferencia relevante entre ellas para ninguna carga y que se mantenga al incrementar el contenido de polvo.
- A través del método de absorción en aceite, se obtiene por primera vez en este estudio un acercamiento fiable al valor de carga crítica de polvo. Para un 62vol.% de contenido de polvo, se necesita un contenido mínimo de 16 ml de aceite para poder cubrir todas las partículas de polvo y rellenar los huecos entre ellas.

- Por medio del análisis de la reología capilar de los *feedstocks* con diferentes cargas de polvo se obtienen los resultados más concluyentes:
 - Analizando la homogeneidad de los *feedstocks* para una velocidad de cizalla de 10^3s^{-1} en función del tiempo, se puede descartar la carga de 63vol.%, debido a la gran dispersión que presentan los resultados.
 - El menor valor de energía de activación del *feedstock*, el cual define la dependencia de la viscosidad con la temperatura, corresponde al *feedstock* con un contenido de polvo de 60vol.%. Es preferible que este parámetro reológico sea lo menor posible, para que el rango de variación de temperaturas durante la inyección sea lo mayor posible sin modificar la viscosidad de los *feedstocks*, minimizándose de esta forma los defectos de inyección.
- Mediante el análisis de las radiografías de las piezas inyectadas, se han detectado pequeñas aglomeraciones de polvo para las piezas con un contenido de 58vol.%. A medida que aumenta la carga, estas aglomeraciones van desapareciendo. Con un contenido del 62vol.% de polvo se obtienen piezas homogéneas.
- La eliminación del sistema ligante mediante disolución del PEG en agua, seguida por la degradación térmica del CAB, se desarrolló con éxito para los tres *feedstock* estudiados (58-60-62 vol.%).
- Tras la sinterización de las piezas en aire durante 3h a 1500°C , se obtuvo una contracción isotrópica para las piezas con un 58vol.% de polvo y una densidad de $90.7 \pm 0.9 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, un valor de densidad comparable a los obtenidos mediante otros métodos de consolidación de circón.
- La resistencia a flexión de las piezas obtenidas a partir del *feedstock* con un 58 vol.% de contenido de polvo, presentan un valor medio de $135 \pm 12 \text{ MPa}$ con un módulo de *Weibull* de 10, de nuevo un dato comparable a los encontrados en la literatura.

- Tras el análisis de la superficie de fractura de las piezas, se puede observar de forma clara una fractura frágil transgranular en todas ellas, donde se pueden distinguir facetas de clivaje. Sin embargo, las piezas de cargas en polvo de 60-62 vol.% presentan defectos en su interior. Dichos defectos son los responsables de la contracción anisotrópica durante la sinterización, menores valores de densidad y especialmente, de los deficientes resultados de resistencia a flexión y módulo de *Weibull*.

Ha sido necesario desarrollar distintos métodos para el análisis del balance óptimo de carga de polvo y ligante para este sistema. Mediante métodos tradicionales no se han obtenido resultados concluyentes. Por tanto ha sido necesario completar el proceso PIM completo para evaluar el estado final de las piezas y sus propiedades. El contenido de carga óptimo de circón en el sistema ligante basado en PEG de bajo peso molecular (PEG4K y PEG1.5K) y CAB de alto peso molecular (CAB30K) en el proceso global de moldeo por inyección de polvos es de un 58 vol.%. Sin embargo, no hay que menospreciar las aglomeraciones de polvo encontradas en las piezas en verde que se estudiarán con detalle en el Capítulo 6.

5.4 REFERENCIAS

1. R. M. German and A. Bose, *Injection Molding of Metals and Ceramics*. (Metal Powder Industries Federation, 1997).
2. L. V. Dighoru, L. N. Smith, R. Orban and R. M. German, *Experimental study and neural network modeling of the stability of powder injection molding feedstock*. Materials and Manufacturing Processes, 2000. 15(3): pp. 419-438 <http://dx.doi.org/10.1080/10426910008912997>
3. J. Warren and R. M. German, *Effect of powder characteristics on binder incorporation for injection molding feedstock*. (1988).
4. L. V. Dighoru, L. N. Smith and R. M. German, *Experimental analysis and neural network modelling of the rheological behaviour of powder injection moulding feedstock formed with bimodal powder mixtures*. Powder Metallurgy, 2000. 43(1): pp. 31-36 <http://dx.doi.org/10.1179/pom.2000.43.1.31>

5. D. Checot-Moinard, C. Rigollet and P. Lourdin, *Powder injection moulding PIM of feedstock based on hydrosoluble binder and submicronic powder to manufacture parts having micro-details*. Powder Technology, 2011. 208(2): pp. 472-479 <http://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2010.08.045>
6. J. J. Reddy, M. Vijayakumar, T. R. R. Mohan and P. Ramakrishnan, *Loading of solids in a liquid medium: Determination of CBVC by torque rheometry*. Journal of the European Ceramic Society, 1996. 16(5): pp. 567-574 [http://dx.doi.org/10.1016/0955-2219\(95\)00165-4](http://dx.doi.org/10.1016/0955-2219(95)00165-4)
7. A. Fayyaz, N. Muhamad, A. B. Sulong, H. S. Yunn, S. Y. M. Amin and J. Rajabi, *Micro-powder injection molding of cemented tungsten carbide: feedstock preparation and properties*. Ceramics International, 2015. 41 (3,PartA): pp. 3605-3612 <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.11.022>
8. H. Abdoos, H. Khorsand and A. A. Yousefi, *Torque rheometry and rheological analysis of powder-polymer mixture for aluminum powder injection molding*. Iranian Polymer Journal (English Edition), 2014. 23(10): pp. 745-755 <http://dx.doi.org/10.1007/s13726-014-0268-1>
9. M. E. Sotomayor, B. Levenfeld and A. Várez, *Powder injection moulding of premixed ferritic and austenitic stainless steel powders*. Materials Science and Engineering: A, 2011. 528(9): pp. 3480-3488 <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2011.01.038>
10. J. Janardhana Reddy, N. Ravi and M. Vijayakumar, *A simple model for viscosity of powder injection moulding mixes with binder content above powder critical binder volume concentration*. Journal of the European Ceramic Society, 2000. 20(12): pp. 2183-2190 [http://dx.doi.org/10.1016/S0955-2219\(00\)00096-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0955-2219(00)00096-0)
11. R. M. German, *Powder Injection Molding*. (Metal Powder Industries Federation, 1990).
12. F. M. Barreiros and M. T. Vieira, *PIM of non-conventional particles*. Ceramics International, 2006. 32(3): pp. 297-302 <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2005.03.006>
13. J. Bricout, J.-C. Gelin, C. Ablitzer, P. Matheron and M. Brothier, *Influence of powder characteristics on the behaviour of PIM feedstock*. Chemical Engineering Research and Design, 2013. 91(12): pp. 2484-2490 <http://dx.doi.org/10.1016/j.cherd.2013.02.023>

14. X. Kong, T. Barriere and J. C. Gelin, *Determination of critical and optimal powder loadings for 316L fine stainless steel feedstock for micro-powder injection molding*. Journal of Materials Processing Technology, 2012. 212(11):pp.2173-2182 <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2012.05.023>
15. J. Hidalgo, A. Jiménez-Morales and J. M. Torralba, *Torque rheology of zircon feedstock for powder injection moulding*. Journal of the European Ceramic Society, 2012. 32(16): pp. 4063-4072 <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2012.06.023>
16. T. Hanemann, *Polymethylmethacrylate/polyethyleneglycol-based partially water soluble binder system for micro ceramic injection moulding*. Microsystem technologies : sensors, actuators, systems integration, 2014. 20(1): pp. 51-58 <http://dx.doi.org/10.1007/s00542-013-1767-2>
17. R. Supati, N. H. Loh, K. A. Khor and S. B. Tor, *Mixing and characterization of feedstock for powder injection molding*. Materials Letters, 2000. 46(2-3): pp. 109-114 [http://dx.doi.org/10.1016/S0167-577X\(00\)00151-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0167-577X(00)00151-8)
18. P. Thomas-Vielma, A. Cervera, B. Levenfeld and A. Várez, *Production of alumina parts by powder injection molding with a binder system based on high density polyethylene*. Journal of the European Ceramic Society, 2008.28(4):pp.763-771 <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.08.004>
19. J. Hidalgo, A. Jiménez-Morales, T. Barriere, J. C. Gelin and J. M. Torralba, *Water soluble Invar 36 feedstock development for μ PIM*. Journal of Materials Processing Technology, 2014. 214(2): pp. 436-444 <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2013.09.014>
20. J. M. Contreras, A. Jimenez-Morales and J. M. Torralba, *Experimental and theoretical methods for optimal solids loading calculation in MIM feedstock fabricated from powders with different particle characteristics*. Powder Metallurgy, 2010. 53(1): pp. 34-40 <http://dx.doi.org/10.1179/003258909x12450768327225>
21. G. Aggarwal, S. J. Park and I. Smid, *Development of niobium powder injection molding: Part I. Feedstock and injection molding*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2006. 24(3): pp. 253-262 <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2005.06.003>

22. G. Thavanayagam, *Analysis of rheological behaviour of titanium feedstock formulated with a water-soluble binder system for powder injection moulding*. Powder Technology, 2015. 269: pp. 227-232
10.1016/j.powtec.2014.09.020
23. S. Md Ani, A. Muchtar, N. Muhamad and J. A. Ghani, *Fabrication of zirconia-toughened alumina parts by powder injection molding process: Optimized processing parameters*. Ceramics International, 2014. 40(1, Part A): pp. 273-280 <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.05.134>
24. J. M. Contreras, A. Jiménez-Morales and J. M. Torralba, *Fabrication of bronze components by metal injection moulding using powders with different particle characteristics*. Journal of Materials Processing Technology, 2009. 209(15-16): pp. 5618-5625
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2009.05.021>
25. H. Eilers, *The viscosity of the emulsion of highly viscous substances as function of concentration*. Kolloid-Zeitschrift, 1941. 97(3): pp. 313-321
26. M. Mooney, *The viscosity of a concentrated suspension of spherical particles*. Journal of Colloid Science, 1951. 6(2): pp. 162-170
[http://dx.doi.org/10.1016/0095-8522\(51\)90036-0](http://dx.doi.org/10.1016/0095-8522(51)90036-0)
27. S. H. Maron and P. E. Pierce, *Application of ree-yring generalized flow theory to suspensions of spherical particles*. Journal of Colloid Science, 1956. 11(1): pp. 80-95 [http://dx.doi.org/10.1016/0095-8522\(56\)90023-X](http://dx.doi.org/10.1016/0095-8522(56)90023-X)
28. J. S. Chong, E. B. Christiansen and A. D. Baer, *Rheology of concentrated suspensions*. Journal of Applied Polymer Science, 1971. 15(8): pp. 2007-2021
10.1002/app.1971.070150818
29. J. Hidalgo, A. Jiménez-Morales, T. Barriere, J. C. Gelin and J. M. Torralba, *Capillary rheology studies of INVAR 36 feedstock for powder injection moulding*. Powder Technology, 2015. 273: pp. 1-7
<http://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2014.12.027>
30. M. Sahli, C. Millot, J. C. Gelin and T. Barrière, *Manufacturing and replication of glass pyramidal micro-structures by using the injection moulding process*. Microsystem Technologies, 2012. 18(5): pp. 581-589
<http://dx.doi.org/10.1007/s00542-012-1481-5>
31. Y. Li, L. Li and K. A. Khalil, *Effect of powder loading on metal injection molding stainless steels*. Journal of Materials Processing Technology,

2007. 183(2–3): pp. 432-439 <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2006.10.039>
32. J. M. Jang, H. Lee, W. Lee, Y.-I. Kim, S.-H. Ko, J. H. Kim, J.-S. Lee and J.-P. Choi, *Evaluation of feedstock for powder injection molding*. Japanese Journal of Applied Physics, 2014. 53(5S3): pp. 05HA03 <http://dx.doi.org/10.7567/JJAP.53.05HA03>
33. Y. Shengjie, Q. F. Li and M. S. Yong, *Method for determination of critical powder loading for powder–binder processing*. Powder Metallurgy, 2006. 49(3): pp. 219-223 <http://dx.doi.org/10.1179/174329006X110853>
34. H. S. Yunn, N. Muhamad, A. B. Sulong, A. Fayyaz and H. P. Li, in *Applied Mechanics and Materials* (2011), Vol. 52-54, pp. 97-102.
35. C. Karatas, A. Kocer, H. I. Ünal and S. Saritas, *Rheological properties of feedstock prepared with steatite powder and polyethylene-based thermoplastic binders*. Journal of Materials Processing Technology, 2004. 152(1): pp. 77-83 <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2004.03.009>
36. S. Yang, R. Zhang and X. Qu, *Optimization and evaluation of metal injection molding by using X-ray tomography*. Materials Characterization, 2015. 104: pp. 107-115 <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchar.2015.04.014>
37. S. Yang, R. Zhang and X. Qu, *X-ray tomographic analysis of powder-binder separation in SiC green body*. Journal of the European Ceramic Society, 2013. 33(15–16): pp. 2935-2941 <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.06.011>
38. A. Mannschatz, S. Höhn and T. Moritz, *Powder-binder separation in injection moulded green parts*. Journal of the European Ceramic Society, 2010. 30(14): pp.2827-2832 <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.02.020>
39. Standard Test Method for Water Absorption, Bulk Density, Apparent Porosity, and Apparent Specific Gravity of Fired Whiteware Products, ceramic Tiles, and Glass Tiles1 .American Society for Testing and Materials (ASTM), 2014.
40. M. Awaad and S. Kenawy, *Sintering of zircon: the role of additives*. British Ceramic Transactions, 2003. 102(2): pp. 69-72 <http://dx.doi.org/10.1179/096797803225001551>

41. V. B. Kul'met'eva, M. N. Kachenyuk, S. E. Porosova, B. L. Krasnyi, V. P. Tarasovskii and A. B. Krasnyi, *Obtaining zircon-based ceramic material*. Russian Journal of Non-Ferrous Metals, 2012. 53(1): pp. 85-90
<http://dx.doi.org/10.3103/s1067821212010130>

42. N. M. Rendtorff, L. B. Garrido and E. F. Aglietti, *Mechanical and fracture properties of zircon–mullite composites obtained by direct sintering*. Ceramics International, 2009. 35(7): pp. 2907-2913
<http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2009.03.040>

43. Y. Shi, X. Huang and D. Yan, *Fabrication of hot-pressed zircon ceramics: Mechanical properties and microstructure*. Ceramics International, 1997. 23(5): pp. 457-462 [http://dx.doi.org/10.1016/S0272-8842\(96\)00057-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0272-8842(96)00057-0)

44. J. Hidalgo, C. Abajo, A. Jiménez-Morales and J. M. Torralba, *Effect of a binder system on the low-pressure powder injection moulding of water-soluble zircon feedstock*. Journal of the European Ceramic Society, 2013. 33(15–16): pp. 3185-3194 <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.06.027>

45. R.-Y. Wu and W.-C. J. Wei, *Torque evolution and effects on alumina feedstock prepared by various kneading sequences*. Journal of the European Ceramic Society, 2000. 20(1): pp. 67-75
[http://dx.doi.org/10.1016/S0955-2219\(99\)00061-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0955-2219(99)00061-8)

Capítulo 6

Efecto de la etapa de mezcla en la producción de *feedstocks*

6.1 INTRODUCCIÓN	177
6.2 EFECTO DE LA ETAPA DE MEZCLA EN LA PRODUCCIÓN DE <i>FEEDSTOCKS</i>	179
6.2.1 Evaluación de la reometría de torque en función de la carga de polvo	180
6.2.2 Evaluación de la reología capilar en función de la carga .	181
6.2.3 Efecto del shear roll compactor en la preparación de los <i>feedstocks</i>	183
6.2.4 Estudio de la inyección de los <i>feedstocks</i> a alta presión .	184
6.2.5 Análisis de las piezas en verde mediante radiografía	187
6.2.6 Evaluación de la etapa de eliminación del sistema ligante	188
6.2.7 Reajuste de la composición del sistema ligante en función de los pesos moleculares del PEG	189
6.3 CONCLUSIONES PARCIALES.....	192
6.4 REFERENCIAS	194

Efecto de la etapa de mezcla en la producción de feedstocks

Son numerosos los requerimientos que ha de cumplir un *feedstock*, debe tener el mayor contenido de polvo y a la vez una fluidez adecuada para la inyección. En el desarrollo de *feedstocks*, se debe tener en cuenta la influencia de las propiedades del polvo y del ligante, el contenido óptimo de polvo, las propiedades reológicas del *feedstock*, las propiedades mecánicas de las piezas en verde y el mantenimiento de forma durante el debinding. Pero sin duda, la homogeneidad del producto es indispensable para realizar con éxito el proceso de moldeo por inyección de polvos y obtener piezas con las mejores propiedades.

6.1 INTRODUCCIÓN

La primera etapa del moldeo por inyección de polvos, la mezcla de polvo y ligante, es crucial en el proceso PIM. La obtención de un *feedstock* homogéneo favorece las propiedades reológicas del *feedstock*, minimiza la aparición de defectos durante la eliminación del sistema ligante y deriva en una contracción isotrópica durante la sinterización de las muestras, evitando tensiones internas y defectos en las piezas finales.

Por un lado, es imprescindible que el *feedstock* contenga una carga de polvo óptima para el desarrollo del proceso, como se ha detallado en el Capítulo 5. Por otro, el ligante debe tener la viscosidad suficiente para mantener las partículas de polvo homogéneamente distribuidas.

El estudio de la homogeneidad, se encuentra presente en la mayoría de los trabajos relacionados con la producción de *feedstocks*. Durante la etapa de mezcla en un reómetro de torque, se puede monitorizar el torque, es decir, el par que ejercen los rotores para mezclar el polvo y el ligante. La variación del torque al finalizar la etapa de mezcla, se puede relacionar con la homogeneidad del *feedstock* [1, 2]. Generalmente, una curva estabilizada tras la mezcla, indica la obtención de un producto homogéneo. La reproducibilidad en el análisis de la densidad del *feedstock*, o en las curvas

de degradación térmica y la estabilidad de flujo, también se pueden relacionar con la homogeneidad del *feedstock* [3-6]. En ocasiones, a pesar de presentar estabilidad en las curvas de torque o reproducibilidad en las medidas de densidad o en las curvas de degradación térmica, el *feedstock* puede contener pequeños aglomerados que no pueden detectarse mediante estas técnicas.

Feedstocks con altas cargas de polvo, partículas de polvo con morfología irregular o de tamaño pequeño, favorecen la separación del polvo y el ligante, por lo que es necesario prestar especial atención a la homogeneidad del sistema [7].

La optimización de la etapa de mezcla es fundamental en el proceso de moldeo por inyección de polvos. Son muchos los estudios que centran su investigación en la obtención de *feedstocks* homogéneos durante la etapa de mezcla [6, 8-10]. La producción del *feedstock* se puede realizar de manera discontinua en un reómetro de torque o en una mezcladora de doble pala, o de manera continua, en una extrusora de simple o doble husillo o mediante un *shear roll compactor*.

La homogeneidad de un *feedstock* se ve influenciada por la desaglomeración y la distribución uniforme de las partículas de polvo en el sistema ligante. La desaglomeración en partículas cerámicas es una combinación de ruptura y erosión de los aglomerados durante la etapa de mezcla [6].

En una mezcladora de torque, una disminución de la temperatura y un aumento en la velocidad de giro de los rotores conlleva a un aumento de torque que podría romper los aglomerados del *feedstock*. Sin embargo, en ocasiones los esfuerzos de cizalla generados durante la producción de *feedstocks* en la mezcladora de palas o en el reómetro de torque, no son suficientes para romper dichos aglomerados [6]. Mediante la extrusión del *feedstock*, se alcanzan mayores esfuerzos de cizalla, lo que favorece la homogeneidad del producto y son aún mayores, cuando la mezcla se desarrolla mediante el *shear roll compactor* [10]. Este equipo, consta de dos rodillos girando en sentidos opuestos con una mínima separación entre ellos, donde se alcanzan elevados esfuerzos de cizalla capaces de romper los aglomerados de polvo [11].

6.2 EFECTO DE LA ETAPA DE MEZCLA EN LA PRODUCCIÓN DE FEEDSTOCKS

En el Capítulo 5 se lleva a cabo la optimización de la carga para el sistema ligante basado en una composición de PEG de bajo peso molecular (PEG4K y PEG1.5K) y CAB de alto peso molecular (CAB30K) denominado B6 cuya composición se refleja en la Tabla VI- 1. Los mejores resultados de resistencia a flexión y fiabilidad/reproductibilidad (módulo de *Weibull*) se obtienen para las piezas inyectadas a partir de un *feedstock* con un 58 vol.%. Sin embargo, la menor energía de activación, el parámetro que relaciona la sensibilidad de la viscosidad con la temperatura, se alcanza con un 60 vol.% de polvo. Mediante el análisis de las radiografías las piezas en verde para las cargas 58-60-62 vol.%, se observa la presencia de aglomerados en las piezas con carga 58vol.%, la cual va disminuyendo al aumentar la carga, hasta desaparecer en las piezas con un 62 vol.% de polvo. Sin embargo, un 62 vol. % corresponde a carga crítica de polvo. Con el fin de mejorar la dispersión de las partículas de polvo en el sistema ligante, se lleva a cabo la producción de *feedstocks* mediante *shear roll compactor*.

Los altos esfuerzos de cizalla alcanzados con el *shear roll compactor* favorecen la homogeneización de los *feedstocks*. Por ello, en este capítulo se analiza el efecto de la preparación de *feedstock* mediante esta técnica para los sistemas ligantes basados en bajo y en alto peso molecular del PEG cuya composición se refleja en la Tabla VI- 1. Se trata de analizar si los defectos tras el *debinding* estudiados en el Capítulo 4, se deben sólo a la composición del sistema ligante o si también son consecuencia de una falta de homogeneidad del *feedstock*.

Tabla VI- 1. Composición de los componentes en vol.% del sistema ligante. **CAB:** Acetato butirato de celulosa **PEG:** Polietilenglicol xxK: Peso molecular(x1000) **AE:** ácido esteárico **PTZ:** fenotiazina

	CAB 30K	PEG 20K	PEG 10K	PEG 4K	PEG 1.5K	AE	PTZ
B5	30	33.5	33.5	-	-	2.5	0.5
B6	30	-	-	33.5	33.5	2.5	0.5

En este estudio los sistemas ligantes B5 y B6, correspondientes a una composición de alto y bajo peso molecular de PEG, se denominarán sistemas ligantes de altoPM y bajoPM, respectivamente.

6.2.1 Evaluación de la reometría de torque en función de la carga de polvo

El estudio de la reometría de torque es fundamental para analizar el contenido de carga óptima del *feedstock*. El valor del torque se puede relacionar con la viscosidad del *feedstock* y sirve para comparar diferentes sistemas. En la Figura VI- 1 se analiza la reometría de torque de los sistemas ligantes de bajoPM y altoPM. Se representan las curvas de torque y de temperatura durante la etapa de mezcla en función de la carga.

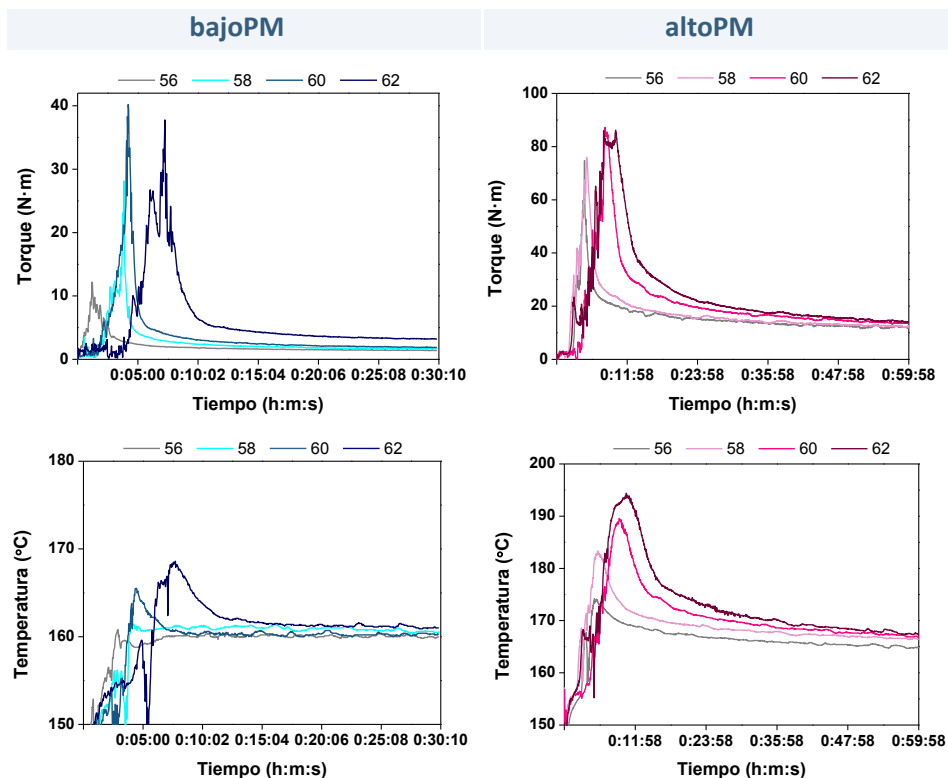


Figura VI- 1. Curvas de torque y temperatura en función del tiempo de mezcla y la carga de polvo para los *feedstocks* bajoPM y altoPM

Se alcanzan mayores valores de torque para los *feedstocks* de altoPM. La reorganización/desaglomeración de las partículas, requiere mayores esfuerzos durante la etapa inicial de la mezcla y la temperatura llega a superar en más de 20 grados, la alcanzada en la mezcla de los *feedstocks* de bajoPM. Este incremento de temperatura se debe a la fricción entre partículas. Sin embargo, la estabilización de las curvas se alcanza para todas las cargas en ambos sistemas. El incremento de la carga se traduce en un ligero aumento del torque.

6.2.2 Evaluación de la reología capilar en función de la carga

Las propiedades reológicas del *feedstock* predicen la capacidad de la mezcla para ser inyectada. Generalmente, en el moldeo por inyección de polvos los *feedstocks* deben presentar un comportamiento pseudoplástico, es decir, la viscosidad disminuye a medida que aumenta la velocidad de cizalla. De este modo, se facilitará el llenado del molde durante la etapa de inyección, ya que se puede llegar a alcanzar hasta 10^4 s^{-1} en la entrada del molde [2].

En la Figura VI- 2 se representan los datos de viscosidad obtenidos para los dos *feedstocks* en función de la carga de polvo. Al aumentar el contenido de polvo, la viscosidad de los *feedstocks* aumenta, sin variar la tendencia reológica de los sistemas. Los *feedstocks* obtenidos a partir del sistema ligante de bajoPM presentan una viscosidad inferior a 1000 Pa·s en todo el rango de velocidades de cizalla estudiado y para todas las cargas de polvo, lo que se traduce en la viabilidad de inyección a esta temperatura (160°C) en todos los casos. Sin embargo, debido al aumento del peso molecular del PEG, los *feedstocks* basados en altoPM se encuentran en el límite, por lo que sería necesario incrementar la temperatura de inyección para obtener viscosidades inferiores a los 1000 Pa·s. Un contenido de polvo del 62vol.% para el ligante de altoPM no es viable para la inyección a esta temperatura, presentando datos anómalos a bajas velocidades de cizalla.

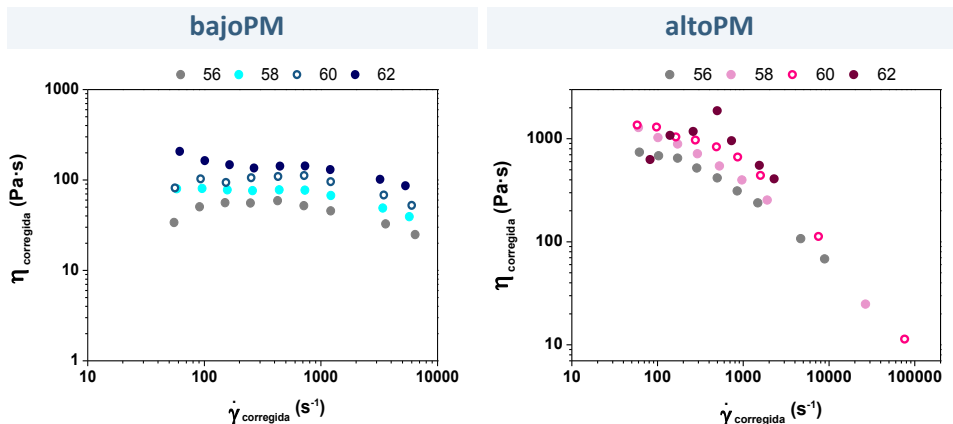


Figura VI- 2. Viscosidad en función de la velocidad de cizalla y distintas cargas de polvo para los *feedstocks* bajoPM y altoPM a 160°C

El carácter pseudoplástico del *feedstock* se puede relacionar con el índice de flujo del sistema (n). Este parámetro se obtiene a partir del modelo de la ley de potencias de Ostwald-de-Waele detallado en el Capítulo 1. Un valor de índice de flujo inferior a la unidad, corresponde a un comportamiento pseudoplástico y cuanto más se aleje de 1, mayor será el carácter pseudoplástico del *feedstock*. En la Figura VI- 3 se representan los datos de esfuerzo de cizalla en función de la velocidad de cizalla para ambos sistemas y diferentes cargas. En las tablas incluidas en la Figura VI- 3, se indican los índices de flujo de cada *feedstock* correspondientes a las pendientes de las rectas de ajuste. Ambos sistemas obtienen valores de índice de flujo inferiores a la unidad, siendo los *feedstocks* basados en altoPM los que mayor carácter pseudoplástico presentan, como ocurre en [12]. Sin embargo, a medida que aumenta la carga, existe un cambio de tendencia en el valor del índice de flujo, como se ha observado también en otros sistemas por otros autores [13-16], indicando el mejor parámetro reológico de índice de flujo para una carga de 58 vol. %.

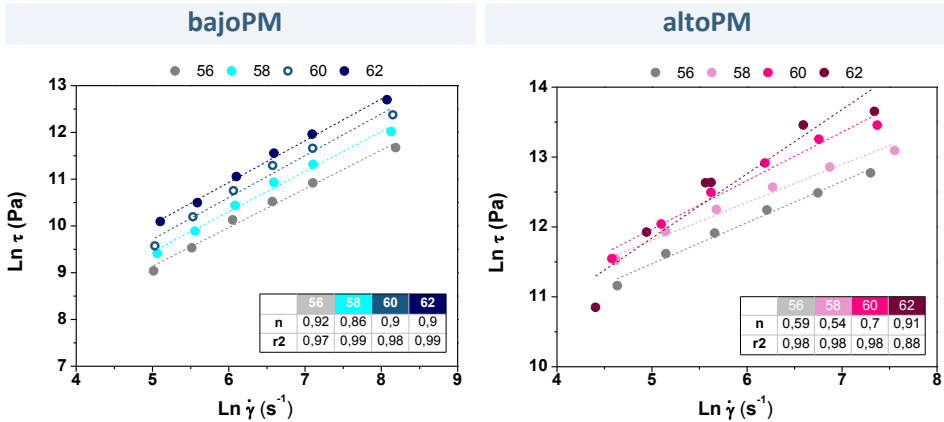


Figura VI- 3. Índice de flujo de los *feedstocks* en función de la carga de polvo, a partir de la pendiente de las rectas del logaritmo neperiano del esfuerzo en función de la velocidad de cizalla a 160°C

6.2.3 Efecto del *shear roll compactor* en la preparación de los *feedstocks*

La carga crítica del *feedstock* depende de la eficiencia en la desaglomeración [17]. Durante la producción continua de *feedstocks* mediante el *shear roll compactor* se alcanzan altos esfuerzos de cizalla, por lo que se selecciona la carga de 60 vol.% en los dos sistemas con el fin de evaluar la etapa de mezcla. Los *feedstocks* han sido premezclados en una mezcladora de palas a bajas revoluciones, con el fin de obtener una premezcla de polvo y ligante en una cámara cerrada, de esta forma se evita la pérdida de polvo en la atmósfera. En la Figura VI- 4 se representan las curvas de torque y temperatura de las mezclas de *feedstock* en el reómetro de torque para ambos sistemas, bajoPM y altoPM, tras la obtención del *feedstock* directamente en la mezcladora de rotores y del *feedstock* premezclado en el *shear roll compactor*. Como se puede observar, el torque estabilizado para el sistema de bajoPM es el mismo en ambos casos. La única diferencia se encuentra en el pico inicial de reorganización y aglomeración, ya que corresponde a la resistencia que ofrece el *feedstock* hasta que el polímero se funde. En este caso, el *shear roll compactor* no es efectivo, ya que la viscosidad del sistema es tan baja que los rodillos no ejercen esfuerzos sobre el *feedstock*. Para el sistema de altoPM, sí es efectiva la mezcla. El valor del torque estabilizado es menor, lo que podría indicar una mejor

homogeneización del *feedstock*, ya que *feedstocks* homogéneos favorecen la disminución de la viscosidad y aumentan la estabilidad de flujo [6].

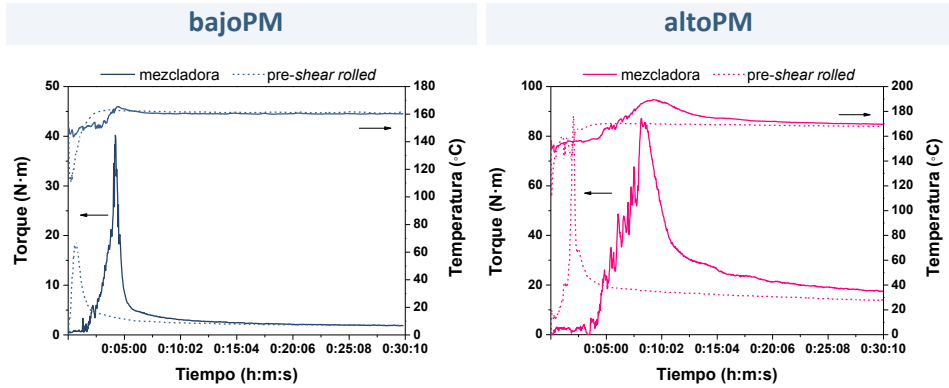


Figura VI- 4. Efecto del *shear roll compactor* en las curvas de torque y temperatura para los *feedstocks* bajoPM y altoPM

6.2.4 Estudio de la inyección de los *feedstocks* a alta presión

Un llenado adecuado del molde es fundamental para evitar defectos y heterogeneidades en las piezas en verde. En la Figura VI- 5, se muestra la evolución del *feedstock* en el molde en diferentes etapas de la inyección.

En las piezas superiores denominadas rejillas, se puede observar un llenado simétrico del molde en ambos casos. La inyección de las piezas en forma de meandro es muy compleja, ya que el *feedstock* debe realizar muchos cambios de dirección en los que podría separarse el polvo del ligante [18]. El *feedstock* debe tener una fluidez adecuada durante toda la etapa de inyección, ya que el producto ha de realizar un largo trayecto hasta completar la pieza, donde se produce un descenso de temperatura al estar en contacto con el molde. Sin embargo, se han inyectado piezas con ambos *feedstocks* sin problemas.

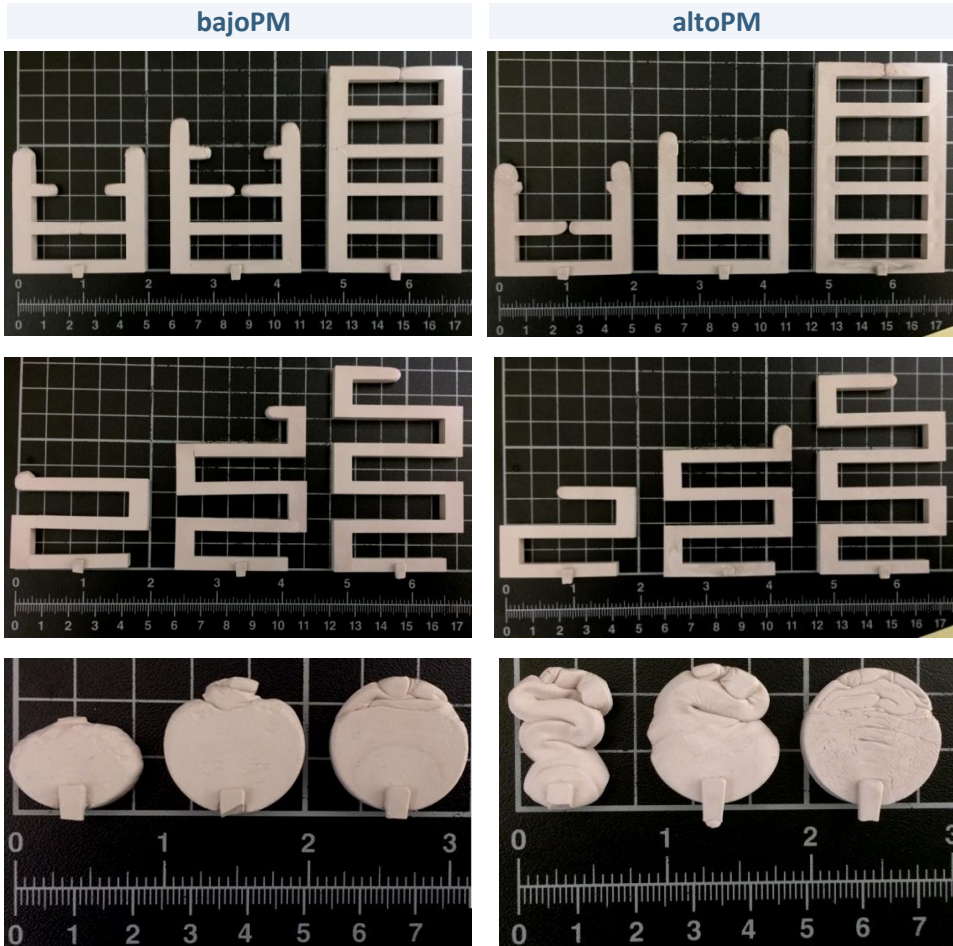


Figura VI- 5. Llenado de diferentes moldes para los *feedstocks* bajoPM y altoPM: rejillas (superior), meandros (medio) y discos (inferior)

En los discos, se pueden observar diferencias en el flujo de inyección. A partir del *feedstock* bajoPM, el llenado del molde se desarrolla de forma progresiva y uniforme desde el punto de inyección hacia la zona opuesta del molde. A pesar de que el avance del frente de flujo presenta una forma curvada, la adecuada para la inyección, se pueden distinguir inestabilidades correspondientes a pequeñas aglomeraciones, que hacen que el flujo no sea homogéneo. El *feedstock* altoPM sí presenta un frente de flujo homogéneo, sin embargo, en el llenado del molde se genera un ‘haz’, este defecto de inyección se denomina *jetting*. Este fenómeno se produce cuando el fluido no presenta un frente estable de flujo. En el *jetting* en estado sólido, el

chorro se enfría rápidamente al entrar en contacto con las paredes del molde y aparecen líneas de soldadura entre el *feedstock* solidificado y el *feedstock* que entra en el molde posteriormente. Este defecto, se puede deber a los parámetros del proceso o a la geometría en la entrada del molde [19, 20]. Generalmente, las líneas incompletas de soldadura resultan en defectos tras la sinterización [21].

Al aumentar la temperatura de inyección se minimiza la aparición de este fenómeno [22], lo que podría indicar que el *feedstock* altoPM se está inyectando a una temperatura inferior a la óptima, por lo que las piezas completas se inyectaron a 190°C, lo que evita este defecto y permite que la viscosidad se encuentre por debajo de los 1000 Pa·s para todo el posible rango de velocidades de cizalla alcanzadas durante la inyección, como se puede comprobar en la Figura VI- 6.

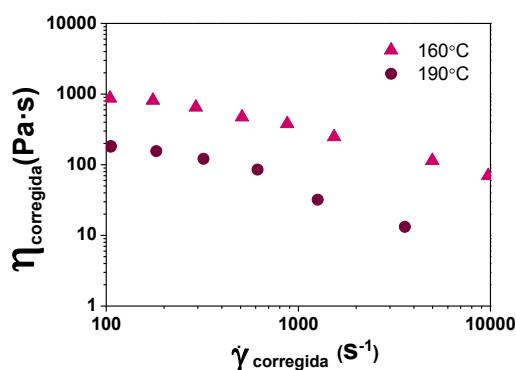


Figura VI- 6. Viscosidad del *feedstock* de altoPM en función de la velocidad de cizalla a 160 y 190°C

6.2.5 Análisis de las piezas en verde mediante radiografía

En la Figura VI- 7 se muestran las radiografías de las piezas en verde.

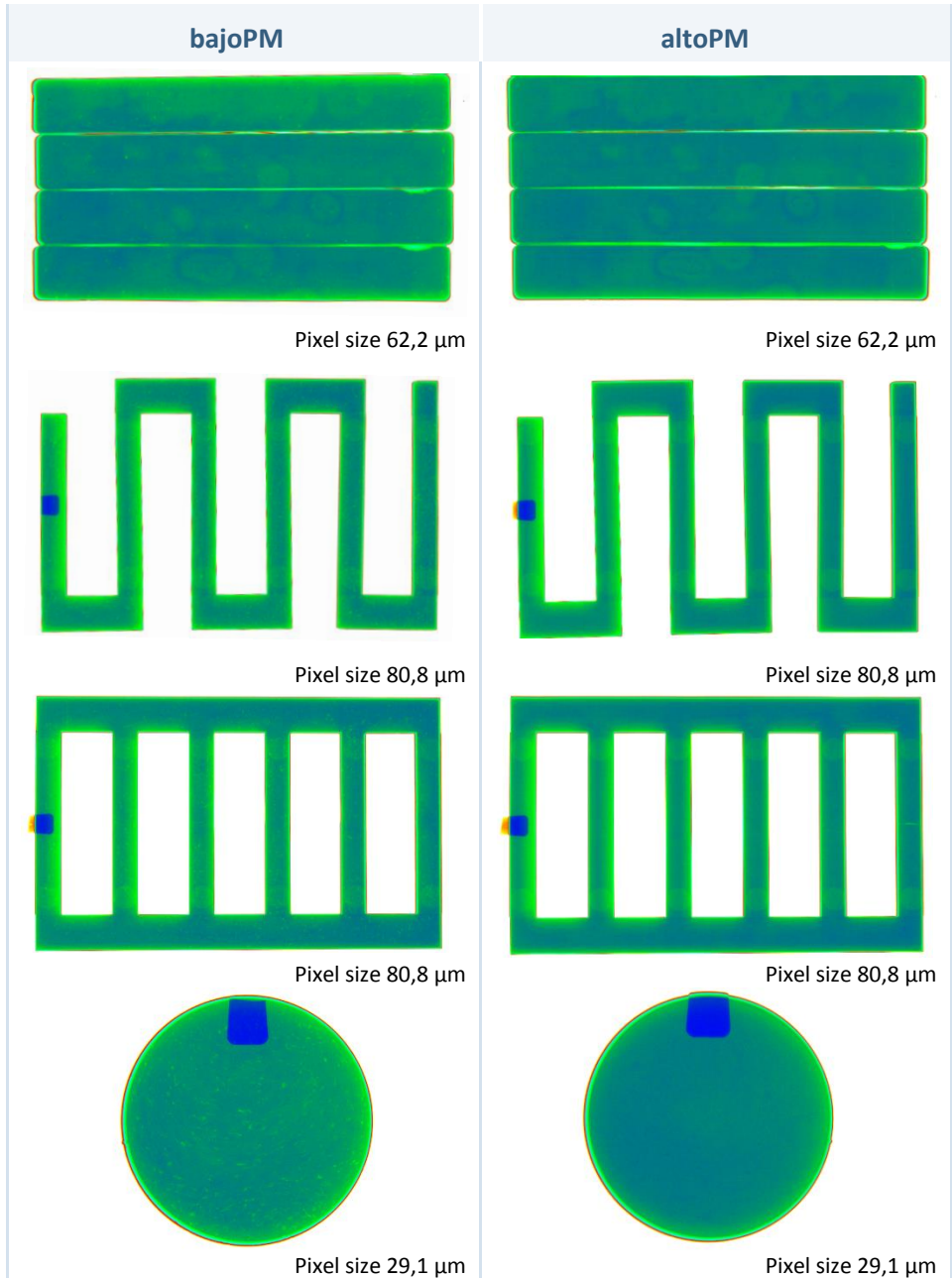


Figura VI- 7. Radiografías de las piezas inyectadas con los *feedstocks* bajoPM y altoPM

Mediante el análisis radiográfico de las piezas con un tomógrafo, se pueden detectar defectos de inyección o la separación del polvo y el ligante en esta etapa [18, 23, 24]. Como se puede observar en la Figura VI- 7, las piezas inyectadas a partir del *feedstock* de altoPM son homogéneas y no se observan defectos de inyección, salvo la línea final de soldadura en las rejillas, la cual no se logró eliminar durante la inyección. Sin embargo, todas las piezas inyectadas con el *feedstock* bajoPM son heterogéneas y se pueden distinguir pequeñas aglomeraciones (zonas más brillantes) uniformemente distribuidas en cada pieza, lo que podría indicar que no se trata de un defecto de inyección o de separación del polvo y el ligante durante el moldeo, sino que los aglomerados no se han podido eliminar desde la etapa de producción del *feedstock*, poniendo de manifiesto, o que no se han alcanzado los esfuerzos de cizalla necesarios para acabar con los aglomerados en la preparación del *feedstock*, o que el sistema ligante no presenta la viscosidad suficiente como para mantener las partículas de polvo dispersas de forma homogénea.

6.2.6 Evaluación de la etapa de eliminación del sistema ligante

Se ha llevado a cabo la siguiente etapa del proceso de moldeo por inyección, la eliminación del sistema ligante, en dos etapas: extracción por disolventes seguida de degradación térmica.

En la Figura VI- 8 se muestran las piezas tras la eliminación del sistema ligante, es decir, en marrón. Por un lado, las piezas inyectadas a través del *feedstock* bajoPM no presentan defectos superficiales, por lo que los aglomerados homogéneamente distribuidos en las piezas no influyen en la etapa de eliminación del ligante. Sin embargo, las piezas no son homogéneas y podrían favorecer la aparición de defectos en la sinterización, empeorando las propiedades finales de las piezas. Por otro lado, en las piezas homogéneas obtenidas a partir del *feedstock* de altoPM se pueden observar defectos superficiales tras la eliminación del sistema ligante.



Figura VI- 8. Piezas en marrón obtenidas a partir de los *feedstocks* bajoPM y altoPM

Estos resultados indican que los defectos no se deben a la falta de homogeneidad de los *feedstocks*, sino que se deben a la composición de los sistemas ligantes, en concreto al alto peso molecular del PEG. Estos resultados se corresponden con los obtenidos en el Capítulo 4, donde se estudia con detalle el efecto de la composición en la etapa de eliminación del sistema ligante.

6.2.7 Reajuste de la composición del sistema ligante en función de los pesos moleculares del PEG

La preparación de los *feedstocks* bajoPM y altoPM no influye en la aparición de defectos tras la eliminación del sistema ligante. Por lo que es necesario reajustar la composición de estos ligantes en función de los pesos moleculares del PEG. Los *feedstocks* F9 y F10 son los de referencia bajoPM y altoPM, respectivamente. Por lo que se analizan diferentes combinaciones de pesos moleculares comprendidas entre el F9 y F10, siempre manteniendo un 67vol.% de PEG en el sistema ligante. En la Tabla VI- 2 se refleja la composición de los diferentes *feedstocks*.

Tabla VI- 2. Combinación de pesos moleculares de PEG en %vol. de la parte correspondiente de PEG del sistema ligante (67 vol.%)

	PEG 20K	PEG 10K	PEG 4K	PEG 1,5K
F9 (bajoPM)	-	-	50	50
F11	25	-	75	-
F12	-	80	20	-
F13	10	65	25	-
F14	25	50	25	-
F10 (altoPM)	50	50	-	-

El objetivo de este estudio es obtener un *feedstock* basado en PEG de mayor peso molecular, que dote al *feedstock* de una viscosidad suficiente para favorecer la dispersión homogénea de las partículas de polvo en el ligante, que presente un comportamiento reológico pseudoplástico y que no derive en la aparición defectos tras su eliminación en agua.

Para ello, se han caracterizado los *feedstocks* mediante reometría de torque, reología capilar y se ha llevado un estudio preliminar de eliminación del PEG en agua en porciones de *feedstock* tras la mezcla, antes de granularlos.

En la Figura VI- 9, se representan las curvas de torque de los *feedstocks* en función de los pesos moleculares de PEG. En las nuevas composiciones se ha eliminado el PEG 1.5K, el de menor peso molecular, es por ello por lo que el torque aumenta. Las medidas de torque se pueden relacionar con la viscosidad del sistema, por lo que a medida que aumentan los pesos moleculares se obtienen mayores torques y los polímeros serán capaces de mantener la dispersión homogénea de los polvos.

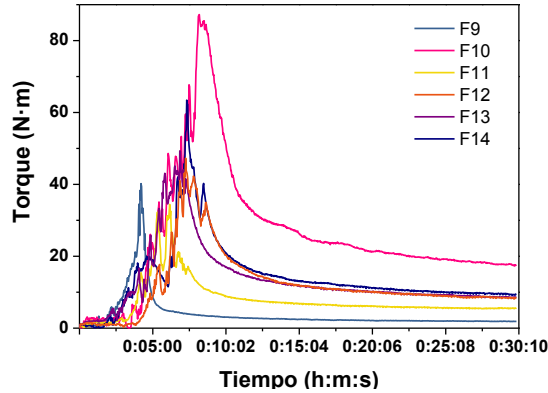


Figura VI- 9. Curvas de torque de los *feedstocks* en función de los pesos moleculares de PEG a 160°C

La reología capilar de los diferentes *feedstocks* obtenida a 160°C se muestra en la Figura VI- 10. A medida que aumenta el peso molecular del PEG, los *feedstocks* presentan un mayor carácter pseudoplástico (como ocurre en [12, 25]), es decir, la viscosidad disminuye al aumentar la velocidad de cizalla. El PEG 20K es el que mayor influencia tiene en la reología de los *feedstocks*, como se puede observar, el F12 que no tiene PEG20k en su composición presenta un carácter dilatante, es decir, la viscosidad aumenta a bajas velocidades de cizalla en el rango 100-1000s⁻¹, esto podría derivar en la separación del polvo y el ligante durante la etapa de inyección como se demuestra en [7].

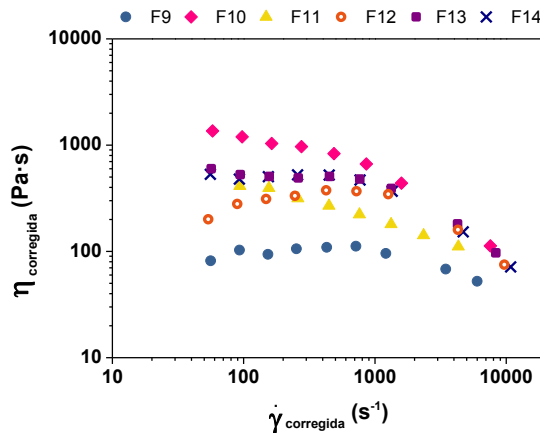


Figura VI- 10. Reología capilar de los *feedstocks* en función de los pesos moleculares

Sin embargo, al aumentar el peso molecular del PEG, es decir, al aumentar la longitud de las cadenas del polímero, la hidratación del PEG hace que aumente considerablemente el volumen, hecho que favorece la distorsión de las piezas durante la eliminación en agua. Las pruebas preliminares de eliminación en agua han revelado defectos en los *feedstocks* F10, F13, F14, aquellos que presentan una combinación de mayores pesos moleculares.

La combinación de pesos moleculares del F11 ha provocado una viscosidad mayor que la del F9, la cual podría mantener la dispersión homogénea de las partículas. Además presenta un comportamiento pseudoplástico, lo que evitaría la separación del polvo-ligante durante la inyección y no aparecen defectos en la etapa de eliminación del PEG a temperatura ambiente. En la Tabla VI- 3 se resumen los resultados obtenidos en este apartado.

Tabla VI- 3. Resumen de resultados del ajuste de composición del PEG en función de los pesos moleculares

	20K	10K	4K	1,5K	Reología	Eliminación
F9 (bajoPM)	-	-	50	50	✗	✓
F11	25	-	75	-	✓	✓
F12	-	80	20	-	✗	✓
F13	10	65	25	-	✓	✗
F14	25	50	25	--	✓	✗
F10 (altoPM)	50	50	-	-	✓	✗

6.3 CONCLUSIONES PARCIALES

En el desarrollo de *feedstocks*, obtener un sistema homogéneo es crucial para alcanzar los resultados óptimos a lo largo del proceso. La preparación de los *feedstocks* en su etapa de mezcla ejerce una gran influencia en la homogeneidad, ya que al alcanzar altos esfuerzos de cizalla se puede favorecer la eliminación de los posibles aglomerados.

En este estudio se analiza la influencia en la preparación de *feedstocks* basados en bajo y alto peso molecular de PEG.

- Se analiza la reometría de torque en función de la carga. El torque aumenta ligeramente con el contenido de polvo alcanzando mayores valores cuando el *feedstock* se basa en alto peso molecular del PEG.

- La reología capilar también se analiza en función de la carga. Un aumento de polvo resulta en un aumento de viscosidad, como era de esperar. En ambos sistemas, bajoPM y altoPM, se obtienen *feedstocks* con carácter pseudoplástico, siendo mayor el carácter pseudoplástico en los *feedstocks* de altoPM.
- Se observa claramente el efecto del *shear roll compactor* en la homogeneidad del *feedstock* basado en altoPM con un 60 vol.%, ya que el torque presenta un menor valor tras su preparación, lo que podría indicar una menor viscosidad y a su vez mejor homogeneidad.
- Se ha desarrollado con éxito la inyección de los *feedstocks* en diferentes moldes, incluso con geometrías complejas. Sin embargo, el *feedstock* basado en bajoPM presenta inestabilidades en el frente de flujo. Para la inyección de las piezas a partir del *feedstock* de altoPM es necesario aumentar la temperatura hasta 190°C.
- Las radiografías de las piezas inyectadas a partir del *feedstock* de bajoPM revelan de forma clara la presencia de aglomerados uniformemente distribuidos en todas las piezas; lo que pone de manifiesto que no se trata de problemas en la inyección, sino en una composición del *feedstock* no adecuada. Probablemente el PEG de bajo peso molecular no es capaz de mantener al polvo disperso de forma homogénea. Sin embargo, el *feedstock* de altoPM permite la obtención de piezas homogéneas de todas las geometrías.
- Tras la eliminación del sistema ligante, tan solo se observan defectos en las piezas inyectadas con el *feedstock* de altoPM, a pesar de tener la reología adecuada y ser homogéneas, por lo que los defectos se deben a la composición del ligante y no a la preparación del mismo.
- Se ha desarrollado el ajuste de la combinación del sistema ligante en función de los pesos moleculares de PEG. El *feedstock* F11 (25vol.% PEG20k/75vol.% PEG4K) muestra un comportamiento claramente pseudoplástico, lo que evita problemas durante el moldeo y no genera defectos tras la eliminación del PEG en agua en las pruebas preliminares.

6.4 REFERENCIAS

1. B. C. Mutsuddy and R. G. Ford, *Ceramic Injection Molding*. (Springer, 1995).
2. R. M. German and A. Bose, *Injection Molding of Metals and Ceramics*. (Metal Powder Industries Federation, 1997).
3. J. M. Jang, H. Lee, W. Lee, Y.-I. Kim, S.-H. Ko, J. H. Kim, J.-S. Lee and J.-P. Choi, *Evaluation of feedstock for powder injection molding*. Japanese Journal of Applied Physics, 2014. 53(5S3): pp. 05HA03 <http://dx.doi.org/10.7567/JJAP.53.05HA03>
4. V. Demers, S. Turenne and O. Scalzo, *Segregation measurement of powder injection molding feedstock using thermogravimetric analysis, pycnometer density and differential scanning calorimetry techniques*. Advanced Powder Technology, 2015. 26(3): pp. 997-1004 <http://dx.doi.org/10.1016/j.apr.2015.04.005>
5. L. Liu, N. H. Loh, B. Y. Tay, S. B. Tor, Y. Murakoshi and R. Maeda, *Mixing and characterisation of 316L stainless steel feedstock for micro powder injection molding*. Materials Characterization, 2005. 54(3): pp. 230-238 <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchar.2004.11.014>
6. P. Suri, S. V. Atre, R. M. German and J. P. de Souza, *Effect of mixing on the rheology and particle characteristics of tungsten-based powder injection molding feedstock*. Materials Science and Engineering: A, 2003. 356(1-2):pp.337-344 [http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5093\(03\)00146-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5093(03)00146-1)
7. T. S. Shivashankar, R. K. Enneti, S.-J. Park, R. M. German and S. V. Atre, *The effects of material attributes on powder-binder separation phenomena in powder injection molding*. Powder Technology, 2013. 243(0): pp. 79-84 <http://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2013.03.037>
8. R.-Y. Wu and W.-C. J. Wei, *Torque evolution and effects on alumina feedstocks prepared by various kneading sequences*. Journal of the European Ceramic Society, 2000. 20(1): pp. 67-75 [http://dx.doi.org/10.1016/S0955-2219\(99\)00061-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0955-2219(99)00061-8)

9. R.-Y. Wu and W.-C. J. Wei, *Kneading behaviour and homogeneity of zirconia feedstocks for micro-injection molding*. Journal of the European Ceramic Society, 2004. 24(14): pp. 3653-3662 <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2003.11.027>
10. F. Sommer, H. Walcher, F. Kern, M. Maetzig and R. Gadow, *Influence of feedstock preparation on ceramic injection molding and microstructural features of zirconia toughened alumina*. Journal of the European Ceramic Society, 2014. 34(3): pp. 745-751 <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.09.020>
11. A. Mannschatz, A. Müller and T. Moritz, *Influence of powder morphology on properties of ceramic injection moulding feedstocks*. Journal of the European Ceramic Society, 2011. 31(14): pp. 2551-2558 <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.01.013>
12. W.-W. Yang, K.-Y. Yang and M.-H. Hon, *Effects of PEG molecular weights on rheological behavior of alumina injection molding feedstocks*. Materials Chemistry and Physics, 2003. 78(2): pp. 416-424 [http://dx.doi.org/10.1016/S0254-0584\(02\)00203-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0254-0584(02)00203-1)
13. J.-P. Choi, H.-G. Lyu, W.-S. Lee and J.-S. Lee, *Investigation of the rheological behavior of 316L stainless steel micro-nano powder feedstock for micro powder injection molding*. Powder Technology, 2014. 261: pp. 201-209 <http://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2014.04.047>
14. H. Abdoos, H. Khorsand and A. A. Yousefi, *Torque rheometry and rheological analysis of powder-polymer mixture for aluminum powder injection molding*. Iranian Polymer Journal, 2014. 23(10): pp. 745-755 <http://dx.doi.org/10.1007/s13726-014-0268-1>
15. Y. Li, L. Li and K. A. Khalil, *Effect of powder loading on metal injection molding stainless steels*. Journal of Materials Processing Technology, 2007. 183(2-3): pp. 432-439 <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2006.10.039>
16. P. Thomas-Vielma, A. Cervera, B. Levenfeld and A. Várez, *Production of alumina parts by powder injection molding with a binder system based on high density polyethylene*. Journal of the European Ceramic Society, 2008. 28(4): pp. 763-771 <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.08.004>

17. J. Bricout, J.-C. Gelin, C. Ablitzer, P. Matheron and M. Brothier, *Influence of powder characteristics on the behaviour of PIM feedstock*. Chemical Engineering Research and Design, 2013. 91(12): pp.2484-2490 <http://dx.doi.org/10.1016/j.cherd.2013.02.023>
18. A. Mannschatz, S. Höhn and T. Moritz, *Powder-binder separation in injection moulded green parts*. Journal of the European Ceramic Society, 2010. 30(14): pp. 2827-2832 <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.02.020>
19. P. Dvorak, T. Barriere and J. C. Gelin, *Jetting in metal injection moulding of 316L stainless steel*. Powder Metallurgy, 2005. 48(3): pp. 254-260 <http://dx.doi.org/10.1179/174329005X66430>
20. J. C. Gelin, T. Barriere and J. Song, *Processing Defects and Resulting Mechanical Properties After Metal Injection Molding*. Journal of Engineering Materials and Technology, 2009. 132(1): pp. 011017-011017 <http://dx.doi.org/10.1115/1.2931155>
21. S. Krug, J. R. G. Evans and J. H. H. t. Maat, *Jetting and weld lines in ceramic injection moulding*. British Ceramic Transactions, 1999. 98(4): pp. 178-181 <http://dx.doi.org/10.1179/096797899680408>
22. P. Dvorak, T. Barriere and J. C. Gelin, *Direct observation of mould cavity filling in ceramic injection moulding*. Journal of the European Ceramic Society, 2008. 28(10) : pp.1923-1929 <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.02.001>
23. S. Yang, R. Zhang and X. Qu, *Optimization and evaluation of metal injection molding by using X-ray tomography*. Materials Characterization, 2015. 104: pp. 107-115 <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchar.2015.04.014>
24. S. Yang, R. Zhang and X. Qu, *X-ray tomographic analysis of powder-binder separation in SiC green body*. Journal of the European Ceramic Society, 2013. 33(15–16): pp. 2935-2941 <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.06.011>
25. M. D. Hayat, *Effect of PEG molecular weight on rheological properties of Ti-MIM feedstocks and water debinding behaviour*. Powder Technology, 2015.270(p):pp.296-301<http://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2014.10.035>

Capítulo 7

Evaluación del proceso PIM utilizando el *feedstock* en desarrollo. Comparación con un ligante comercial y un polvo comercial

7.1 INTRODUCCIÓN	199
7.2 EVALUACIÓN DEL PROCESO PIM PARA LA NUEVA FORMULACIÓN DEL SISTEMA LIGANTE PEG/CAB. COMPARACIÓN CON MATERIALES COMERCIALES	200
7.2.1 Evaluación de la reometría de torque en función del contenido de polvo	202
7.2.2 Evaluación de la reometría capilar en función del contenido de polvo	205
7.2.3 Análisis de las piezas en verde mediante radiografías.....	207
7.2.4 Eliminación del sistema ligante.....	209
7.2.5 Sinterización de piezas de los tres sistemas	212
7.3 OBTENCIÓN DE UNA PIEZA INDUSTRIAL POR PIM CON EL FEEDSTOCK OPTIMIZADO	213
7.4 CONCLUSIONES PARCIALES	2134
7.5 REFERENCIAS	216

Evaluación del proceso PIM utilizando el feedstock en desarrollo. Comparación con un ligante comercial y polvo comercial

Una vez reajustada la composición del sistema ligante en desarrollo mejorando el comportamiento reológico del *feedstock*, es necesario evaluar las diferentes etapas del proceso de moldeo por inyección de polvos hasta completarlo.

El nuevo *feedstock*, está basado en el sistema ligante diseñado en este trabajo y en polvos de circón con propiedades no convencionales para el moldeo por inyección de polvos, por lo que resulta interesante, por un lado analizar el comportamiento del nuevo sistema ligante mezclado con polvos cerámicos (Al_2O_3) con propiedades optimizadas para PIM y por otro, estudiar otro *feedstock* compuesto por polvos de circón mezclados con un sistema ligante comercial. De esta manera se podrá validar por separado tanto el ligante como el *feedstock*.

7.1 INTRODUCCIÓN

El desarrollo de *feedstocks* es la parte más compleja y crítica del moldeo por inyección de polvos. Como se ha demostrado en los capítulos anteriores de este trabajo, son muchos los parámetros que influyen en el comportamiento de los *feedstocks*, ya sean del procedimiento o de los materiales. Cualquier modificación del sistema ligante o de las propiedades de los polvos influye significativamente en el desarrollo del proceso.

Dentro de la oferta de sistemas ligantes comerciales, en particular de los solubles en agua, se encuentra el Licomont®[1]. Se basa en una cera de polietileno y polietilenglicol y se emplea principalmente para el moldeo de polvos cerámicos [2-6].

Las propiedades de los polvos ejercen una gran influencia en el proceso PIM. Los polvos ideales para moldeo por inyección básicamente presentan morfología redondeada, preferiblemente esférica, ya que favorecen la

fluidez del sistema, además permiten alcanzar altas cargas de polvo en los *feedstocks* ya que presentan una mayor densidad de empaquetamiento. Una densidad vibrada superior al 50% de la densidad teórica y un tamaño de partícula entre los 0.5 - 20 μm sin aglomerados, con una distribución relativamente ancha del tamaño de partícula, son las principales características que presentan generalmente los polvos en PIM [7].

La alúmina es el material que está presente en un gran número de investigaciones relacionadas con el moldeo por inyección de polvos. Los sistemas ligantes para el moldeo por inyección de los polvos de alúmina son muy variados y se pueden agrupar en función del polímero con mayor porcentaje en el sistema ligante en: polietileno de baja densidad (LDPE) [8, 9], polietileno de alta densidad (HDPE) [10], polipropileno (PP) [11, 12], etilvinilacetato (EVA) [13], polioximetileno (POM) [14], incluso recientemente con caucho [15]. Pero sin duda en los estudios de desarrollo de ligantes solubles en agua basados en PEG, la gran mayoría emplean polvos de alúmina para su investigación [16-19].

En este estudio se emplea un polvo de alúmina comercial Nabalox®[20] con morfología redondeada y un tamaño de partícula similar al de los polvos de circón.

7.2 EVALUACIÓN DEL PROCESO PIM PARA LA NUEVA FORMULACIÓN DEL SISTEMA LIGANTE PEG/CAB. COMPARACIÓN CON MATERIALES COMERCIALES

Para profundizar en el conocimiento del *feedstock* en desarrollo, basado en PEG/CAB/ZrSiO₄, se lleva a cabo el estudio en paralelo del proceso PIM de *feedstock*, combinando el sistema ligante y los polvos de estudio con materiales comerciales basados en el sistema ligante Licomont® y en polvo de alúmina Nabalox®, como se resume en la Tabla VII- 1 .

Tabla VII- 1. *Feedstock* objeto de estudio. PEG: Polietilenglicol, CAB: Acetato butirato de celulosa, PTZ: fenotiazina, SA: ácido esteárico

Nomenclatura	Sistema ligante	Polvos
F1	PEG/CAB/PTZ/SA	ZrSiO ₄
F2	Licomont®	ZrSiO ₄
F3	PEG/CAB/PTZ/SA	Al ₂ O ₃ ®

Las propiedades de los polvos son clave en el desarrollo de los *feedstocks*, por lo que es importante la caracterización de los polvos de circon y de alúmina para poner de manifiesto las diferencias entre ellos.

En la Figura VII- 1 se muestran algunas características de los polvos. La morfología es la principal diferencia entre ellos, mientras que los polvos de circon son irregulares, los de alúmina tienen una morfología más redondeada, favorable en el moldeo por inyección de polvos. El tamaño de partícula es próximo entre ellos, aunque ligeramente inferior en el caso del circon con una distribución de tamaño de partícula más ancha. Al tener un menor tamaño y ser irregulares, la superficie específica es mayor para el circon.

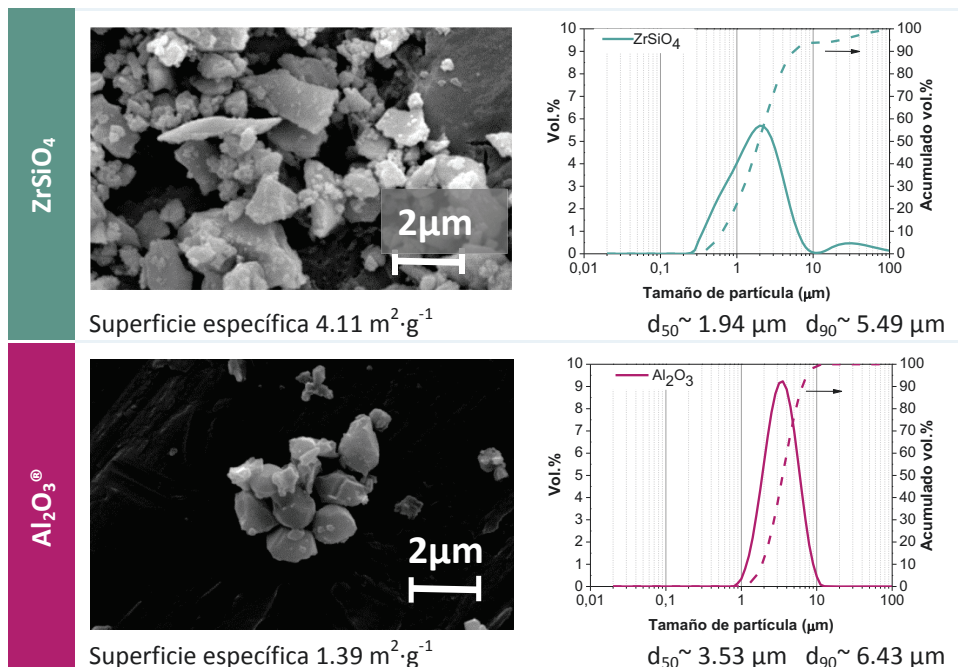


Figura VII- 1. Caracterización de los polvos. Micrografías (izquierda), distribución del tamaño de partícula (derecha) y superficie específica

7.2.1 Evaluación de la reometría de torque en función del contenido de polvo

El estudio de la reometría de torque durante la etapa de mezcla del sistema ligante y los polvos permite analizar de forma general la homogeneidad del *feedstock* obtenido y el contenido adecuado de polvo.

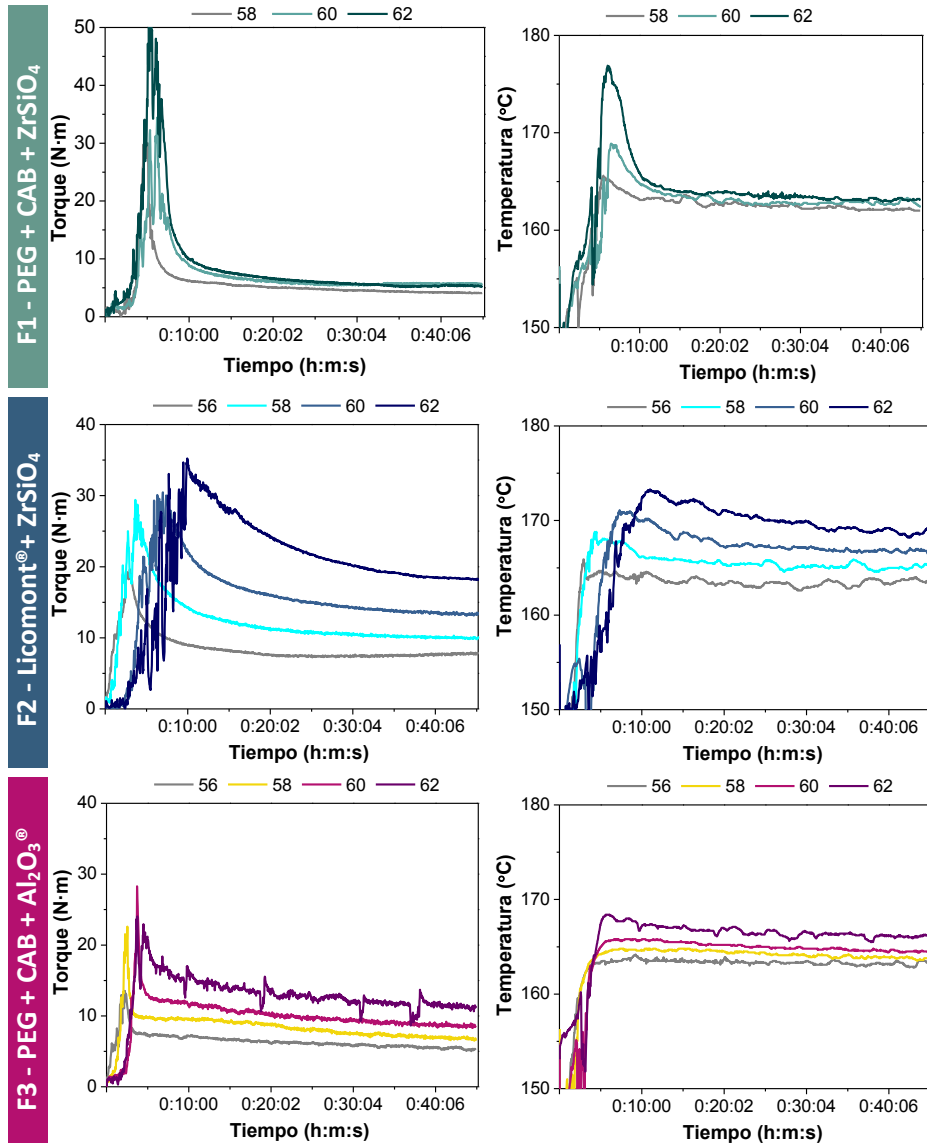


Figura VII- 2. Curvas de torque y temperatura obtenidas durante la etapa de mezcla para diferentes contenidos de polvo entre 56-62 vol% a 160°

La carga de 56 vol.% de polvo en el *feedstock* 1, no se analiza, porque la curva obtenida para una carga de polvo del 58 vol.% alcanza un valor de torque adecuado y se estabiliza, lo que indica que la carga óptima es superior o igual a este valor.

La composición del sistema ligante y las propiedades de los polvos influyen de forma importante en la reometría de torque. El principal responsable del valor de torque alcanzado es el sistema ligante. Una variación en la composición del sistema ligante puede derivar en un aumento considerable de torque como puede observarse en las curvas obtenidas de los *feedstocks* F1 y F2, en los que se mezclan polvos de circón (Figura VII- 2). Este hecho también ha sido recogido en la bibliografía [21, 22]. Generalmente, un incremento notable en el contenido de polvo de los *feedstocks* se traduce en un aumento de las curvas de torque. Sin embargo, el gran incremento del torque cuando se mezcla circón con Licomont® podría reducirse ajustando la composición del sistema ligante. Este sistema ligante está compuesto por Licomont EK583® y Licomont EK583G® al 50 vol.%. Cada uno de ellos presenta diferente viscosidad, por lo que esta composición se ha seleccionado con el fin de encontrar una viscosidad media, ya que se trata de la primera vez que se estudia la combinación de este ligante con el polvo de circón. Por tanto, aumentando el porcentaje del que presenta menor viscosidad (Licomont EK583G®) o añadiendo plastificantes o surfactantes para mejorar la fluidez del *feedstock*, se podría disminuir los valores de torque alcanzados durante la mezcla. Finalmente se alcanza el estado estacionario para todas las curvas, lo que podría relacionarse con la homogeneidad del sistema.

A la vista de los resultados obtenidos para el F1 y F3, se puede apreciar la gran influencia de las propiedades de los polvos en las curvas de torque para un mismo sistema ligante. El incremento del contenido de polvo de alúmina (F3) resulta en un ligero aumento de las curvas de torque hasta llegar a una carga crítica donde el torque no es estable. Este comportamiento es el que se encuentra en la mayoría de los estudios basados en el desarrollo de *feedstock* [23-27]. Sin embargo, para el caso del circón (F1) un incremento de carga no se traduce en un claro aumento del torque. Esta tendencia fuera de lo convencional se ha observado en otros estudios [10, 28, 29]. El factor común de todos, es el uso de polvos con morfología irregular.

Los picos iniciales registrados en las curvas de temperatura durante la etapa de mezcla (Figura VII- 2), se deben a la fricción que tiene lugar durante la desaglomeración y reorganización de las partículas de polvo en el sistema ligante. Una vez que la mezcla es homogénea y las partículas de polvo están recubiertas por polímero, se disminuye la fricción entre ellas y se estabiliza la temperatura.

El comportamiento en las curvas torque no sólo podría deberse a la morfología de los polvos sino a la interacción de ellos con el sistema ligante. Con el fin de evaluar la interacción entre las partículas de polvo y el sistema ligante se lleva a cabo un análisis mediante espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier en el rango medio (m-FTIR), es decir en el intervalo $3400\text{-}400\text{ cm}^{-1}$. En la Figura VII- 3 se representan las curvas del espectro de infrarrojos del sistema ligante en desarrollo y de los *feedstocks* con carga de polvos de circón y de alúmina.

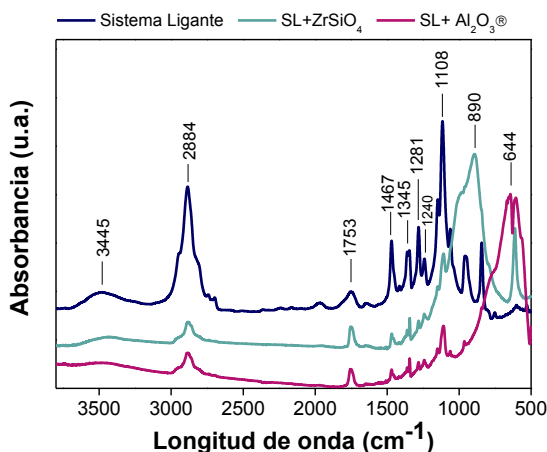


Figura VII- 3. Espectro de infrarrojos del sistema ligante en desarrollo PEG + CAB y de los *feedstocks* basados en circón y alúmina

La asignación de las bandas de absorción se representa en la Tabla VII- 2 [30-32]. No se observa la aparición de nuevos picos o el desplazamiento de los ya existentes, lo que indica que la interacción entre el ligante y los polvos de circón o alúmina es solamente de tipo físico. Por lo que es la morfología de los polvos la causante de las diferencias en la reometría de torque.

Tabla VII- 2. Asignación de las bandas de absorción del espectro de infrarrojos

Longitud de onda (cm^{-1})	Banda de asignación
3445	Tensión O-H
2884	Tensión C-H (alifática)
1753	Tensión C=O (carbonilo)
1467-1345	Flexión C-H
1281	Deformación en el plano OH
1240-1108	Tensión simétrica/asimétrica C-O-C
<1000	tensión Al-O O-Si

7.2.2 Evaluación de la reometría capilar en función del contenido de polvo

En la Figura VII- 4 se recogen los datos obtenidos mediante reología capilar de los diferentes *feedstock* para contenidos de polvo que varían entre 56-62vol.% a 160°C.

El sistema ligante en desarrollo basado en PEG y CAB (F1 y F3), presenta un comportamiento pseudoplástico, es decir disminuye su viscosidad al aumentar la velocidad de cizalla lo que favorece el llenado del molde. Independientemente de los polvos utilizados, ya sean de circón o de alúmina, el índice de flujo es inferior a la unidad, lo que indica la tendencia pseudoplástica para todos los *feedstocks*, incluso para las cargas de polvo más altas, siendo los polvos de alúmina los que mayor carácter pseudoplástico presentan, ya que los valores se alejan más de la unidad. La morfología redondeada de las partículas favorece la reología del sistema.

El comportamiento anómalo en la reología de *feedstocks* producidos a partir del sistema ligante comercial (F2) a bajas velocidades de cizalla, probablemente es debido al método de análisis. Para obtener una mezcla fundida y homogénea de este *feedstock* es necesario aplicar altos esfuerzos de cizalla, por lo que a bajas velocidades de cizalla la viscosidad es inestable, incluso aumenta. Al aumentar la velocidad de cizalla, el comportamiento del *feedstock* es pseudoplástico. Cabe destacar, que tras los ensayos de reología capilar se pueden observar gránulos de *feedstock* en estado sólido en el material restante de la cámara. Sin embargo, el *feedstock* consigue una mezcla uniforme y con la reología adecuada antes del moldeo gracias a los esfuerzos que se alcanzan en el tornillo de la inyectora.

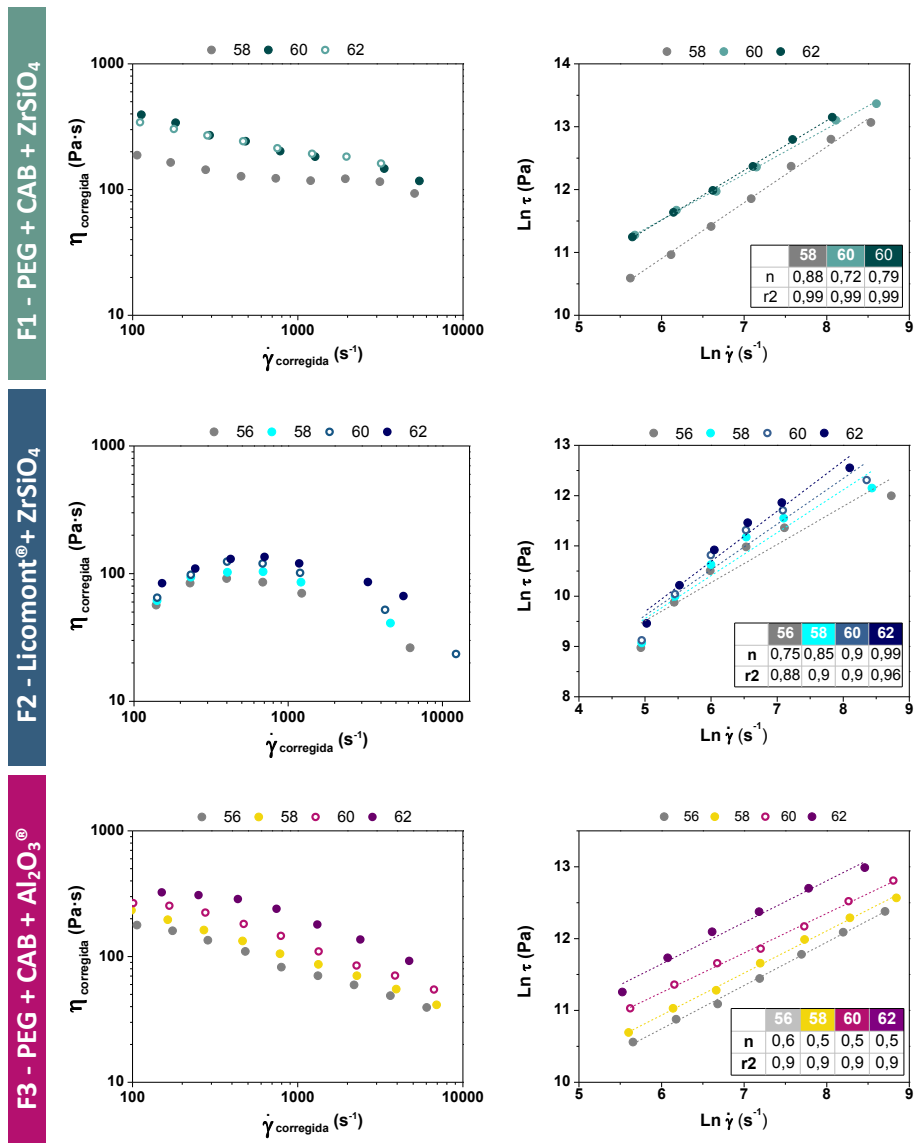


Figura VII- 4. Reología capilar a 160°C. Viscosidad (izquierda) y esfuerzo de cizalla (derecha) en función de la velocidad de cizalla para diferentes contenidos de polvo entre 56-62 vol%. Las tablas recogen los índices de flujo de cada carga.

7.2.3 Análisis de las piezas en verde mediante radiografías

Las piezas se han inyectado con una alta carga de polvo (60vol.%) en todos los sistemas ligantes con el fin de compararlos en el proceso PIM.

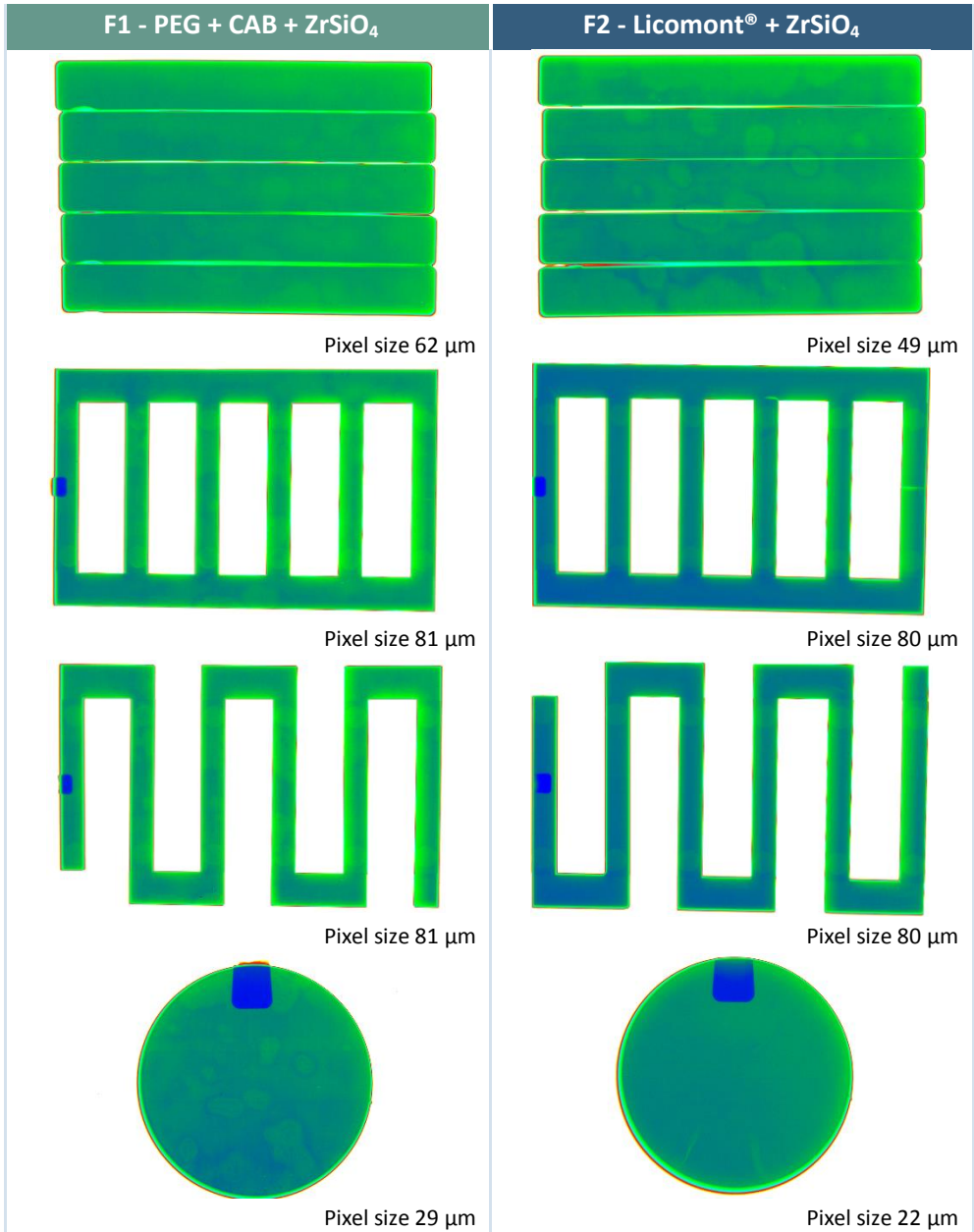


Figura VII- 5. Radiografías de piezas de diferente geometría inyectadas con polvos de circon con el ligante en desarrollo (izquierda) y con el ligante comercial (derecha)

A través del análisis de las radiografías de las piezas inyectadas se pueden detectar posibles defectos, ya sean debidos a la inyección o a la heterogeneidad del *feedstock*, como pueden ser la posible separación del polvo y el ligante o la presencia de aglomerados como se distinguían en el caso del *feedstock* basado en el ligante de bajo peso molecular de PEG.

En la Figura VII- 5, se muestran las radiografías de las diferentes piezas obtenidas a partir de la inyección de los polvos de circón con el ligante en desarrollo (PEG + CAB) y el comercial (Licomont®). En ambos casos se obtienen piezas homogéneas.

Al ajustar la composición del sistema ligante en desarrollo en función de los pesos moleculares (ver Capítulo 4), se corrige la reología y se mejora la viscosidad. Al emplear cadenas más largas en los polímeros, el sistema ligante es capaz de atrapar a las partículas de polvo manteniendo una dispersión homogénea de los polvos que se mantiene tras la inyección.

En el caso del *feedstock* basado en el ligante comercial (F2), para inyectar sin defectos los discos o completar las rejillas, es necesario ajustar la viscosidad del *feedstock*, ya sea por medio de surfactantes como el ácido esteárico o ácido oleico [4] o aumentando el porcentaje de Licomont EK 583-G, el cual presenta menor viscosidad.

En la Figura VII- 6 se puede observar la homogeneidad de las piezas inyectadas con el *feedstock* compuesto por el ligante en desarrollo y polvos de alúmina. En las barras no se distinguen defectos de inyección, sin embargo, en el caso de las rejillas, sería necesario optimizar los parámetros de inyección o ajustar la composición del *feedstock*, especialmente el contenido de polvo, ya que un 60 vol.% podría ser elevado para inyectar piezas completas.

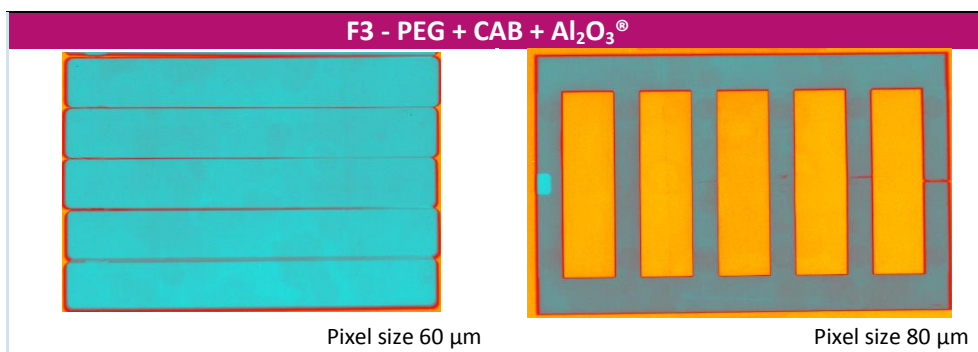


Figura VII- 6. Radiografías de las piezas inyectadas con el *feedstock* CAB + PEG + alúmina

La composición de los tres *feedstock* permite obtener piezas homogéneas y hasta la etapa de inyección.

7.2.4 Eliminación del sistema ligante

La influencia de las propiedades de los polvos, no sólo afecta a la etapa de producción de los *feedstocks* sino que también puede afectar a la etapa de eliminación del sistema ligante. A pesar de que partículas de polvo con morfología esférica favorecen el flujo del *feedstock* y permiten desarrollar *feedstocks* con mayores cargas, presentan mayor complejidad en la etapa de eliminación del sistema ligante, incluso las piezas pueden perder su forma tras la eliminación del ligante [33, 34].

La eliminación del sistema ligante se ha desarrollado de la manera más conservadora, a temperatura ambiente, con el fin de evaluar los tres sistemas ligantes en las mismas condiciones.

Tras la eliminación del polietilenglicol en agua en las mismas condiciones para los tres *feedstocks*, se logra eliminar más del doble del porcentaje del sistema ligante para el sistema en desarrollo (Tabla VII- 3). El porcentaje de eliminación de PEG en el sistema ligante es menor y podría indicar que el sistema ligante comercial presenta un menor contenido de parte soluble. Las piezas tras la inmersión en agua no presentan defectos superficiales en ningún caso.

Tabla VII- 3. Porcentaje de PEG en peso del sistema ligante eliminado en agua

F1-PEG + CAB + ZrSiO ₄	F2-Licomont® + ZrSiO ₄	F3- PEG + CAB + Al ₂ O ₃ ®
66	24	61

La eliminación del polímero restante se lleva a cabo mediante ciclos térmicos diseñados a partir de la termogravimetría de cada *feedstock* (Figura VII- 7) Estos ciclos se describen en la Figura III-15 del Capítulo 1.

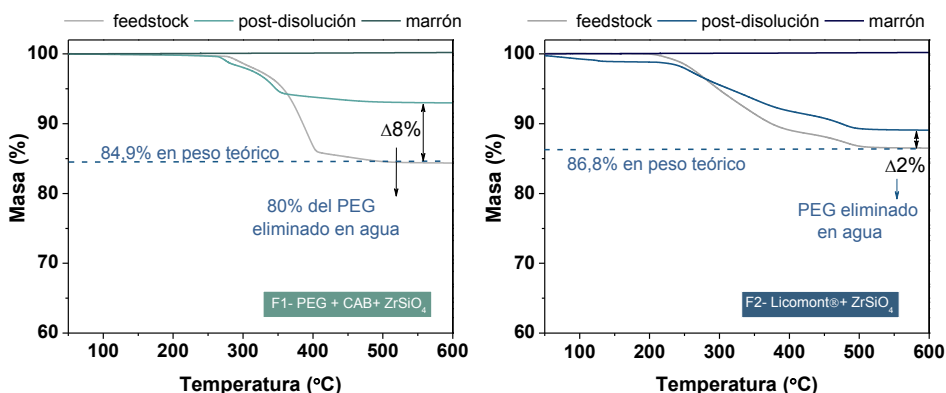


Figura VII- 7. Análisis termogravimétrico de los *feedstocks* de circón basados en PEG+CAB (izquierda) y Licomont® (derecha) en *verde*, tras la inmersión en agua y en *marrón*.

Si se realizan los ciclos a la misma velocidad de calentamiento en los tres casos, las piezas inyectadas con el ligante comercial presentan defectos como se puede observar en la Figura VII- 8, estos defectos se evitan reduciendo la cinética de eliminación, es decir, reduciendo la velocidad de calentamiento en los ciclos térmicos, llegando a alcanzar las 56 horas, frente a las 7 horas del ciclo de eliminación del sistema ligante en desarrollo.



Figura VII- 8. Piezas de circón con defectos inyectadas con el sistema ligante comercial tras el ciclo de eliminación térmica a la misma velocidad de calentamiento que el ciclo del *feedstock* en desarrollo

La diferencia en los ciclos de eliminación térmica se debe principalmente al porcentaje de polímero insoluble del sistema ligante, ya que el sistema ligante en desarrollo tiene menor porcentaje de polímero para eliminar térmicamente. De este modo, al tener el mismo porcentaje en volumen de polvo, existe mayor espacio libre para que los gases de degradación puedan escapar a la atmósfera con mayor facilidad sin distorsionar las piezas. En la Figura VII- 9, se pueden observar las piezas de circón, tras la eliminación del sistema ligante en desarrollo.

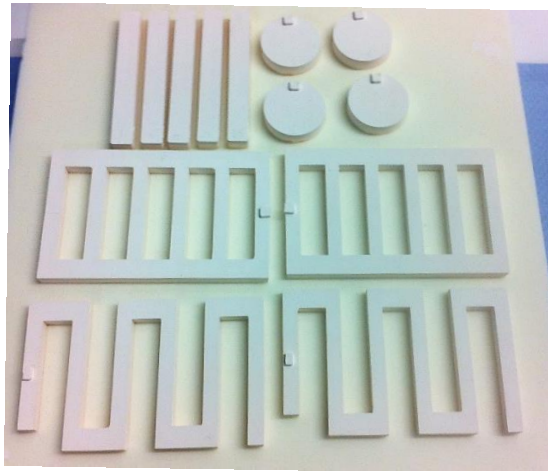


Figura VII- 9. Piezas de circón en marrón (tras la eliminación del ligante en desarrollo)

7.2.5 Sinterización de piezas de los tres sistemas

En la Figura VII-10 se pueden ver piezas de circón inyectadas a partir del sistema ligante en desarrollo en verde y sinterizadas. Se obtienen piezas inyectadas de alta calidad y acabado superficial, y durante la sinterización se lleva a cabo una contracción isotrópica de las piezas.

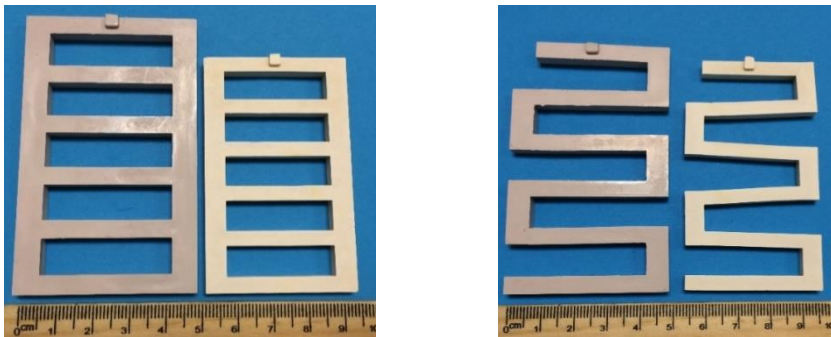


Figura VII-10. Piezas en verde (izda. en cada imagen) y sinterizadas (dcha. en cada imagen) de circón inyectadas con el sistema ligante en desarrollo PEG + CAB

Cabe destacar, el buen comportamiento del *feedstock* en desarrollo independientemente de la forma de las piezas. Se han obtenido piezas de formas complejas, donde el *feedstock* tiene que recorrer un largo camino de inyección con continuos cambios de dirección, manteniendo su homogeneidad y propiedades reológicas.

En la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** se presenta una muestra representativa de las piezas sinterizadas obtenidas mediante inyección de los tres *feedstocks*. Se han desarrollado dos ciclos de sinterización, uno para el circón y otro para la alúmina.



Figura VII- 11. Piezas sinterizadas obtenidas a partir de los tres *feedstocks*

7.3 OBTENCIÓN DE UNA PIEZA INDUSTRIAL POR PIM CON EL *FEEDSTOCK* OPTIMIZADO

La optimización de la composición del sistema ligante para un 60 vol.% de polvo de circón, permite llevar a cabo con éxito todas las etapas de proceso de moldeo por inyección. Se han obtenido piezas de ensayo con diferentes formas, con el fin de evaluar la calidad del *feedstock* en un proceso industrial implantado en la empresa para la obtención de piezas metálicas, se ha llevado a cabo la obtención de piezas de circón mediante moldeo por inyección de polvos.

Se ha inyectado el *feedstock* optimizado en un molde de una pieza industrial en las instalaciones de la empresa Alfa-Mim Tech. El *feedstock* es capaz de reproducir con detalle la forma del molde, como se puede observar en las piezas de la Figura VII- 12, donde se muestran piezas tras la inyección (en verde) y piezas sinterizadas. Las piezas sinterizadas reproducen fielmente los detalles en el dentado exterior y mantienen la proporción en los agujeros pasantes de las piezas. La densificación de las piezas no es total, ya que los ciclos de sinterización se han realizado hasta 1300 °C, debido a las limitaciones en las instalaciones, por lo que no se observa una marcada contracción de las piezas.

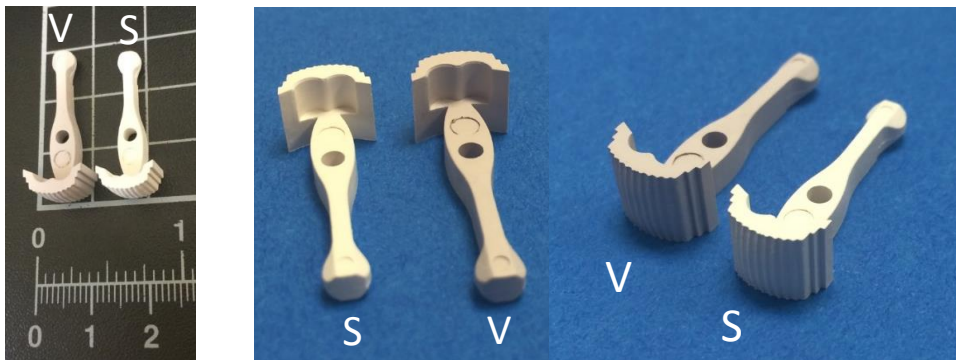


Figura VII- 12. Piezas obtenidas mediante inyección del *feedstock* optimizado en un molde de una pieza real tras la inyección y la sinterización. S (sinterizada) y V (verde)

7.4 CONCLUSIONES PARCIALES

Se ha desarrollado en paralelo el ciclo completo de moldeo por inyección de polvos para el sistema ligante en desarrollo, con polvos de circón y polvos de alúmina® y para la mezcla de polvos de circón con el sistema ligante comercial Licomont®.

- La reometría de torque analizada durante la etapa de mezcla de los *feedstocks* se ve influenciada tanto por el sistema ligante como por la morfología de los polvos.
 - Aunque el sistema ligante influye en las curvas de torque, el gran incremento registrado en el torque al aumentar el contenido de polvo en el ligante comercial se debe a la no optimización de la composición del *feedstock*, ya que podría reducirse, disminuyendo la viscosidad, añadiendo plastificantes o surfactantes, o empleando mayor porcentaje de Licomont EK583G® (de menor viscosidad).
 - La morfología de los polvos sí que influye en gran medida en la reometría de torque. El aumento del contenido de polvos con morfología esférica conlleva a ligeros incrementos del torque tras la estabilización de las curvas, hasta que se alcanza la carga crítica donde la curva deja de ser estable. Sin embargo, el uso de polvos con morfología irregular deriva en un comportamiento anormal de las curvas de torque, sin que se aprecie claramente el aumento del valor del torque al aumentar la carga y sin que se distinga el valor de carga crítica.
- La interacción del sistema ligante en desarrollo y los polvos de alúmina y circón, analizada por espectroscopia infrarroja mediante transformada de Fourier, es física, por lo que las diferencias encontradas en las curvas de torque se deben principalmente a la morfología de los polvos.
- El análisis de la reología capilar indica el comportamiento pseudoplástico de los *feedstocks* basados en el sistema ligante en desarrollo, adquiriendo un mayor carácter pseudoplástico cuando se emplean polvos de alúmina con morfología esférica, ya que se

obtienen valores de índice de flujo menores con todas las cargas. El *feedstock* basado en el ligante comercial presenta un comportamiento anómalo a bajas velocidades de cizalla debido al método de ensayo, sin embargo, en el rango típico de velocidad de cizalla utilizadas en PIM, el comportamiento es pseudoplástico.

- Se ha optimizado la inyección de los tres *feedstocks* con un alto contenido de polvo (60 vol.%) y tras el análisis de las piezas en verde mediante radiografía se puede concluir:
 - **F1 - CAB + PEG + ZrSiO₄**: Las piezas son homogéneas sin defectos de inyección en las cuatro geometrías probadas.
 - **F2 - Licomont® + ZrSiO₄**: Las piezas son homogéneas, sin embargo, sería necesario disminuir la viscosidad para completar las piezas en forma de rejilla o de discos.
 - **F3 - CAB + PEG + Al₂O₃®**: Las piezas son homogéneas, sin embargo, sería necesario disminuir la viscosidad o la carga de polvo para completar las piezas en forma de rejilla.
- Con el fin de comparar la etapa de eliminación por disolución en los tres sistemas, se lleva a cabo la eliminación del PEG por disolución acuosa en las condiciones más conservadoras (temperatura ambiente). Al final de la etapa de disolución, se logra eliminar un 60 % en peso del sistema ligante de PEG en los *feedstocks* basados en PEG + CAB y un 24 % en peso en el *feedstock* comercial. Por lo que se deduce que el sistema ligante en desarrollo presenta mayor porcentaje de polímero soluble.
- El ciclo de degradación térmica, se optimiza para cada ligante, sin embargo, es necesario emplear velocidades de calentamiento extremadamente lentas, en el caso del sistema ligante comercial para evitar la aparición de defectos, ya que presenta mayor porcentaje de polímero insoluble para su eliminación.
- Finalmente, se sinterizan las piezas de circonio y de alúmina a partir de diferentes ciclos de sinterización en función del material. Se obtienen piezas sinterizadas con un acabado superficial de gran calidad y sin defectos superficiales.

Los resultados obtenidos demuestran la alta calidad del *feedstock* en cuanto a homogeneidad y alto contenido de polvo. El comportamiento frente a inyección del *feedstock* es independiente de la forma de la pieza inyectada; se han obtenido satisfactoriamente piezas inyectadas de diferentes formas complejas, incluso se han obtenido piezas de alta calidad en un molde que se emplea en la industria para la obtención de piezas mediante esta tecnología. Es posible su eliminación en agua seguida de la degradación térmica en menor tiempo que un sistema ligante comercial, al presentar mayor porcentaje de polímero soluble que éste, se puede realizar una eliminación térmica a mayor velocidad. Finalmente, se han obtenido piezas sinterizadas sin defectos superficiales y con buen acabado tanto para el circonio como para la alúmina, lo que demuestra su versatilidad a la hora de emplear diferentes materiales en el sistema ligante desarrollado.

7.5 REFERENCIAS

1. D. Heaney, *Spoilt for choice - commercially available feedstock for PIM*. Metal Powder Report, 2002. 57(6): pp. 32-33 [http://dx.doi.org/10.1016/S0026-0657\(02\)80240-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0026-0657(02)80240-5)
2. B. Derfuss, M. Gruhl, C. A. Rottmair, A. Volek and R. F. Singer, *Net-shape production of graphite parts via powder injection moulding of carbon mesophase*. Journal of Materials Processing Technology, 2008. 208(1-3): pp. 444-449 <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2008.01.019>
3. T. Moritz and A. Mannschatz, *2C ceramics moves into the industrial reality zone*. Metal Powder Report, 2010. 65(3): pp. 22-25 [http://dx.doi.org/10.1016/S0026-0657\(10\)70071-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0026-0657(10)70071-0)
4. B. Hausnerova, L. Marcanikova, P. Filip and P. Saha, *Optimization of powder injection molding of feedstock based on aluminum oxide and multicomponent water-soluble polymer binder*. Polymer Engineering and Science, 2011. 51(7): pp. 1376-1382 [10.1002/pen.21928](http://dx.doi.org/10.1002/pen.21928)
5. F. Sommer, H. Walcher, F. Kern, M. Maetzig and R. Gadow, *Influence of feedstock preparation on ceramic injection molding and microstructural features of zirconia toughened alumina*. Journal of the European Ceramic Society, 2014. 34(3): pp. 745-751 <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.09.020>

6. F. Sommer, F. Kern and R. Gadow, *Injection molding of ceramic cutting tools for wood-based materials*. Journal of the European Ceramic Society, 2013. 33(15–16): pp. 3115-3122 <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.05.012>
7. R. M. German and A. Bose, *Injection Molding of Metals and Ceramics*. (Metal Powder Industries Federation, 1997).
8. B. Hausnerova, I. Kuritka and D. Bleyan, *Polyolefin Backbone Substitution in Binders for Low Temperature Powder Injection Moulding Feedstock*. Molecules, 2014. 19(3): pp. 2748 [10.3390/molecules19032748](http://dx.doi.org/10.3390/molecules19032748)
9. J. Meng, N. H. Loh, G. Fu, B. Y. Tay and S. B. Tor, *Micro powder injection moulding of alumina micro-channel part*. Journal of the European Ceramic Society, 2011. 31(6): pp. 1049-1056 <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.11.034>
10. P. Thomas-Vielma, A. Cervera, B. Levenfeld and A. Várez, *Production of alumina parts by powder injection molding with a binder system based on high density polyethylene*. Journal of the European Ceramic Society, 2008. 28(4): pp. 763-771 <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.08.004>
11. G. Matula, J. Krzysieczko and B. Lipowska, *Ceramic injection moulding process of alumina*. Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, 2014. 67(1): pp. 32-38
12. W.-C. J. Wei, R.-Y. Wu and S.-J. Ho, *Effects of pressure parameters on alumina made by powder injection moulding*. Journal of the European Ceramic Society, 2000. 20(9): pp. 1301-1310 [http://dx.doi.org/10.1016/S0955-2219\(99\)00295-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0955-2219(99)00295-2)
13. M. Trunec and J. Cihlar, *Thermal removal of multicomponent binder from ceramic injection mouldings*. Journal of the European Ceramic Society, 2002. 22(13): pp. 2231-2241 [http://dx.doi.org/10.1016/S0955-2219\(02\)00015-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0955-2219(02)00015-8)
14. S. Krug, J. R. G. Evans and J. H. H. ter Maat, *Differential sintering in ceramic injection moulding: particle orientation effects*. Journal of the European Ceramic Society, 2002. 22(2): pp. 173-181 [http://dx.doi.org/10.1016/S0955-2219\(01\)00259-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0955-2219(01)00259-X)

15. C. F. Escobar and L. A. dos Santos, *New eco-friendly binder based on natural rubber for ceramic injection molding process*. Journal of the European Ceramic Society, 2015. 35(13): pp. 3567-3575
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.06.006>
16. W.-W. Yang and M.-H. Hon, *In situ evaluation of dimensional variations during water extraction from alumina injection-moulded parts*. Journal of the European Ceramic Society, 2000. 20(7): pp. 851-858
[http://dx.doi.org/10.1016/S0955-2219\(99\)00221-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0955-2219(99)00221-6)
17. W.-W. Yang, K.-Y. Yang and M.-H. Hon, *Effects of PEG molecular weights on rheological behavior of alumina injection molding feedstock*. Materials Chemistry and Physics, 2003. 78(2): pp. 416-424
[http://dx.doi.org/10.1016/S0254-0584\(02\)00203-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0254-0584(02)00203-1)
18. W.-W. Yang, K.-Y. Yang, M.-C. Wang and M.-H. Hon, *Solvent debinding mechanism for alumina injection molded compacts with water-soluble binders*. Ceramics International, 2003. 29(7): pp. 745-756
[http://dx.doi.org/10.1016/S0272-8842\(02\)00226-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0272-8842(02)00226-2)
19. V. A. Krauss, A. A. M. Oliveira, A. N. Klein, H. A. Al-Qureshi and M. C. Fredel, *A model for PEG removal from alumina injection moulded parts by solvent debinding*. Journal of Materials Processing Technology, 2007. 182(1-3): pp. 268-273
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2006.08.004>
20.
<http://www.matweb.com/search/DataSheet.aspx?MatGUID=acf7617b612f4cdfac56570349d0b1bf&ckck=1>
21. C. Quinard, J. Song, T. Barriere and J. C. Gelin, *Elaboration of PIM feedstock with 316L fine stainless steel powders for the processing of micro-components*. Powder Technology, 2011. 208(2): pp. 383-389
<http://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2010.08.033>
22. X. Kong, T. Barriere and J. C. Gelin, *Determination of critical and optimal powder loadings for 316L fine stainless steel feedstock for micro-powder injection molding*. Journal of Materials Processing Technology, 2012. 212(11): pp. 2173-2182
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2012.05.023>

23. T. Hanemann, *Polymethylmethacrylate/polyethyleneglycol-based partially water soluble binder system for micro ceramic injection moulding*. Microsystem technologies : sensors, actuators, systems integration, 2014. 20(1): pp. 51-58 [10.1007/s00542-013-1767-2](https://doi.org/10.1007/s00542-013-1767-2)
24. M. E. Sotomayor, B. Levenfeld and A. Várez, *Powder injection moulding of premixed ferritic and austenitic stainless steel powders*. Materials Science and Engineering: A, 2011. 528(9): pp. 3480-3488 <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2011.01.038>
25. S. Md Ani, A. Muchtar, N. Muhamad and J. A. Ghani, *Fabrication of zirconia-toughened alumina parts by powder injection molding process: Optimized processing parameters*. Ceramics International, 2014. 40(1, Part A): pp. 273-280 <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.05.134>
26. J. Bricout, J.-C. Gelin, C. Ablitzer, P. Matheron and M. Brothier, *Influence of powder characteristics on the behaviour of PIM feedstock*. Chemical Engineering Research and Design, 2013. (0): pp. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cherd.2013.02.023>
27. J. M. Contreras, A. Jiménez-Morales and J. M. Torralba, *Experimental and theoretical methods for optimal solids loading calculation in MIM feedstock fabricated from powders with different particle characteristics*. Powder Metallurgy, 2010. 53(1): pp. 34-40 [10.1179/003258909x12450768327225](https://doi.org/10.1179/003258909x12450768327225)
28. G. Aggarwal, S. J. Park and I. Smid, *Development of niobium powder injection molding: Part I. Feedstock and injection molding*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2006. 24(3): pp. 253-262 <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2005.06.003>
29. H. Abdoos, H. Khorsand and A. A. Yousefi, *Torque rheometry and rheological analysis of powder-polymer mixture for aluminum powder injection molding*. Iranian Polymer Journal, 2014. 23(10): pp. 745-755 <http://dx.doi.org/10.1007/s13726-014-0268-1>
30. G. Socrates, *Infrared and Raman characteristic group frequencies: tables and charts*. (John Wiley & Sons, 2004).
31. A. Y. El-Naggar, *Characterization of modified and polymer coated alumina surfaces by infrared spectroscopy*. Journal of Spectroscopy, 2013. 1(1): pp. [10.1155/2013/706960](https://doi.org/10.1155/2013/706960)

32. A. Gucsik, M. Zhang, C. Koeberl, E. K. H. Salje, S. A. T. Redfern and J. M. Pruneda, *Infrared and Raman spectra of ZrSiO₄ experimentally shocked at high pressures*. Mineralogical Magazine, 2004. 68(5): pp. 801-811
10.1180/0026461046850220
33. A. Mannschatz, A. Müller and T. Moritz, *Influence of powder morphology on properties of ceramic injection moulding feedstock*. Journal of the European Ceramic Society, 2011. 31(14): pp. 2551-2558
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.01.013>
34. J. M. Contreras, A. Jiménez-Morales and J. M. Torralba, *Fabrication of bronze components by metal injection moulding using powders with different particle characteristics*. Journal of Materials Processing Technology, 2009. 209(15-16): pp. 5618-5625
10.1016/j.jmatprotec.2009.05.021

Capítulo 8

Estudio de la sinterización del circón obtenido por PIM

8.1 INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES	223
8.1.1 Sinterización de materiales cerámicos	223
8.1.2 Sinterización en estado sólido.	224
8.1.3 Sinterización del circón	229
8.2 ESTUDIO DE LA SINTERIZACIÓN DEL CIRCÓN OBTENIDO POR PIM	234
8.2.1 Estudios preliminares de los parámetros de sinterización	234
8.2.2 Evaluación de la sinterización mediante la densidad y fases presentes	235
8.2.3 Análisis de la microestructura y tamaño de grano	240
8.2.4 Variación dimensional	244
8.2.5 Evolución de dureza y tenacidad a fractura	244
8.2.6 Propiedades mecánicas para las probetas sinterizadas a 1550°C 8h.....	247
8.3 CONCLUSIONES PARCIALES	247
8.4 REFERENCIAS	248

Sinterización

La etapa final del proceso de moldeo por inyección de polvos (PIM ‘*Powder injection moulding*’), la sinterización, no sólo cobra importancia porque en ella se logra la densificación de las muestras, sino porque permite evaluar el proceso PIM de forma general mediante la calidad del producto obtenido. Los parámetros clave para esta evaluación son la densidad y la contracción.

8.1 INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES

8.1.1 Sinterización de materiales cerámicos

Debido al alto punto de fusión de los cerámicos, los procesos de fabricación de estos materiales no pasan por una etapa de moldeo, sino que se consolidan a partir de un tratamiento térmico de un compacto con forma predeterminada, tratamiento que se denomina sinterización.

Existen diferentes tipos de sinterización convencional de cerámicos. La sinterización de materiales cerámicos se puede realizar *en estado sólido*, y en este caso la unión entre las partículas y densificación (con la reducción de los poros correspondiente) se realiza mediante difusión atómica en estado sólido. Sin embargo, para muchos materiales policristalinos es difícil alcanzar el grado de densificación o la microestructura requerida con este tipo de sinterización. El uso de aditivos en un pequeño porcentaje que formen fase líquida favorece la etapa de sinterización, facilitando el transporte de masa incluso a menores temperaturas y mejorando el reordenamiento de las partículas sólidas, denominándose *sinterización en fase líquida*. Cuando el porcentaje de aditivos es mayor, normalmente superior al 25vol.%, la fase líquida es capaz de rellenar los poros presentes permitiendo la obtención de un material denso. Generalmente, los aditivos son silicatos que tras el enfriamiento se convierten en vidrios, por lo que en ocasiones, a este tipo de sinterización se le denomina *sinterización vítrea*. A pesar de que la sinterización con fase líquida permite obtener materiales densos con mayor facilidad, la fase líquida permanece normalmente, como fase vítrea intergranular que puede degradar las propiedades mecánicas a altas

temperaturas, como puede ser la resistencia a la fluencia o a la fatiga. En el caso de los materiales amorfos, como es el caso de los vidrios, en transporte de masa se lleva a cabo mediante un flujo viscoso, y en este caso se trata de una *sinterización viscosa* [1]. La sinterización se puede acelerar al aplicarse una presión externa o al existir una reacción química.

8.1.2 Sinterización en estado sólido

En la sinterización en estado sólido, generalmente, la temperatura de sinterización se encuentra en el rango de temperaturas de 50% y 90% de la temperatura de fusión del material, temperatura suficiente para favorecer los mecanismos de transporte de masa. La fuerza motriz principal para que este proceso tenga lugar es la reducción de la energía superficial del sistema, la cual se expresa según la ecuación (8. 1)

$$\Delta(\gamma A) = A\Delta\gamma + \gamma\Delta A \quad (8. 1)$$

Donde,

γ es la tensión superficial específica, A es el área total de la superficie, γA es la tensión superficial total, $\Delta\gamma$ es el cambio en la tensión superficial específica debido a la densificación, ΔA es el cambio en la tensión superficial específica debido al crecimiento de grano.

Por tanto, el fenómeno de sinterización en estado sólido, se fundamenta en la reducción de la energía superficial total mediante 1) la densificación y 2) el crecimiento de grano (Figura VIII- 1).

1) Densificación: Transformación de las interfases sólido-vapor en interfases sólido-sólido creándose bordes de grano con menor energía superficial que la de las superficies libres.

2) Coalescencia: aumento del tamaño de grano a expensas de los más pequeños.

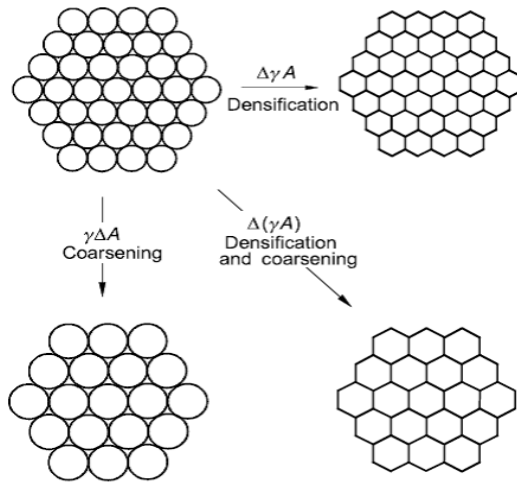


Figura VIII- 1. Fenómeno de sinterización basado en la reducción de la energía superficial mediante densificación y crecimiento de grano [2]

Estos dos mecanismos se desarrollan simultáneamente, entrando en competencia. Por lo que, si predominan los procesos atómicos que favorecen la densificación, los poros disminuyen llegando a desaparecer. En cambio, si dominan los procesos que conducen al engrosamiento, los poros y los granos se hacen más grandes con el tiempo sin alcanzar la densificación.

Se pueden considerar hasta seis mecanismos de transporte de masa durante la sinterización (Figura VIII- 2):

1. *Difusión superficial*
2. *Difusión volumétrica (desde la superficie)*
3. *Evaporación-condensación*
4. *Difusión por borde de grano*
5. *Difusión volumétrica (desde el borde de grano)*
6. *Fluencia plástica*

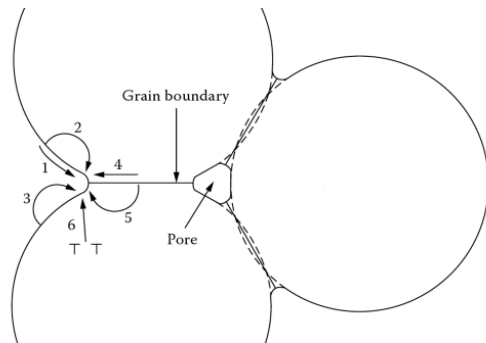


Figura VIII- 2. Mecanismos de transporte de masa[1]

Los mecanismos (1-2-3) no afectan a la densificación, mientras que los (4-5-6) favorecen este proceso.

Una condición necesaria para que se produzca la densificación del material es que la energía de borde de grano γ_{bg} sea menor que dos veces la tensión superficial sólido/vapor γ_{sv} . Esto implica que el ángulo que forman dos granos al unirse, denominado ángulo diedro ϕ (Figura VIII- 3), tiene que ser menor que 180° . Este ángulo viene determinado por el balance de energía, según la ecuación (8. 2)

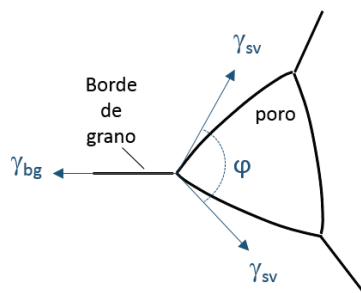


Figura VIII- 3. Representación del ángulo diedro de un sistema sólido-vapor (adaptada de [1])

$$\cos\left(\frac{\phi}{2}\right) = \frac{\gamma_{bg}}{2\gamma_{sv}} \quad (8. 2)$$

Donde, ϕ es el ángulo diedro, γ_{bg} es la energía de borde de grano, γ_{sv} es la tensión superficial sólido/vapor.

Las curvas de tamaño de grano en función de la densidad relativa muestran los caminos de densificación del material (Figura VIII- 4). Normalmente el camino seguido es el representado como 'y', donde densificación y crecimiento de grano ocurren simultáneamente sin alcanzar elevados valores de densificación. La trayectoria 'x' conducirá a una microestructura porosa y compuesta por granos grandes. Por lo que para conseguir densidades cercanas a la teórica, es necesario que se desarrolle una densificación seguida por un crecimiento de grano (curva 'z'). Para ello es necesario modificar los mecanismos de sinterización mediante la introducción de aditivos que cambien el estado de cargas del borde de grano, sinterización en dos etapas y empleo de métodos de sinterización no convencionales.

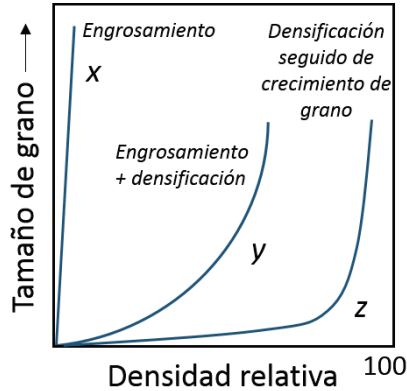
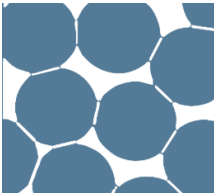
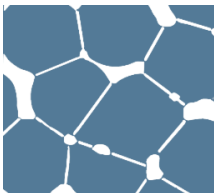


Figura VIII- 4. Curvas de tamaño de grano vs. densidad relativa (adaptada de [3])

En la sinterización en estado sólido se pueden distinguir tres fases[4]:



- *Etapa inicial*, en la que aumenta el área de contacto entre partículas formándose cuellos. El grado de densificación en esta etapa es bajo (se puede lograr una densidad relativa del 65%).



- *Etapa intermedia*, donde continúa el crecimiento de los cuellos y se crea una red interconectada de poros. En esta etapa es donde se produce mayor incremento de densidad (65-90%) formándose bordes de grano entre partículas.



- *Etapa final*, donde la porosidad es cerrada y se produce un intenso crecimiento de los granos ralentizando la densificación.

A medida que el tamaño de grano aumenta, la distancia de difusión se incrementa por lo que la velocidad de contracción decrece. Además, la estabilidad de los poros al final de la sinterización se ve afectada por el valor del ángulo diedro y el número de granos que lo rodean, como se representa en la Figura VIII- 5.

Se denomina número de coordinación crítico, al número de granos que rodean al poro para el cual éste permanecerá estable en función del ángulo diedro donde existiría un límite de densificación. Valores demasiado bajos del ángulo diedro, favorecen el crecimiento de los poros y no se podrá mejorar la densidad. Por otro lado, a medida que el crecimiento de grano ocurre, el número de granos intersectando un poro disminuirá por lo que los poros serán inestables y contraerán.

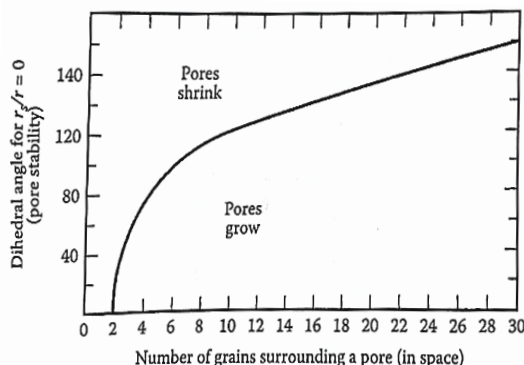


Figura VIII- 5. Estabilidad de los poros en función del ángulo diedro y el número de granos con los que están en contacto [1]

Durante la etapa final de sinterización, se produce una migración de los bordes de granos. El crecimiento de determinados granos va necesariamente acompañado por la reducción del tamaño de los que se encuentran a su alrededor. Para que exista un movimiento del borde de grano es necesario, además de la existencia de un flujo de átomos a través del borde, que se creen nuevas posiciones de red en la superficie del grano que crece y se destruyan en la superficie del grano que decrece. El crecimiento de grano deriva en una reducción de los bordes de grano, lo que implica una reducción de la energía de borde de grano, por lo que se trata de un proceso favorable termodinámicamente. La fuerza motriz para el movimiento de un borde de grano es proporcional a la diferencia de presión a través del borde de grano curvado.

Para muchos materiales policristalinos el crecimiento de grano en función del tiempo viene dado por la ecuación (8. 3):

$$G^m - G_0^m = kt \quad (8. 3)$$

Donde, G_0 es el tamaño de grano inicial, m , es un valor entre 2-4 que depende de la temperatura y de los mecanismos de sinterización, t es el tiempo, K , es una constante que a su vez depende de la temperatura mediante una relación tipo Arrhenius, ecuación (8. 4).

$$k = k_0 e^{\left(-\frac{Q}{RT}\right)} \quad (8. 4)$$

Normalmente, todos los bordes de grano se mueven a velocidades muy próximas, sin embargo debido generalmente a la presencia de impurezas, puede que unos granos crezcan a mayor velocidad que el resto, lo que se denomina crecimiento anormal (generando microestructuras no homogéneas).

La mayor parte de las propiedades de los materiales cerámicos dependen del tamaño de grano y de la densidad. Por ello es necesario controlar el proceso de sinterización para obtener la mayor densificación posible sin un crecimiento exagerado de grano.

Los factores más importantes que influyen en el proceso de sinterización se pueden dividir, entre otros, en parámetros relacionados con el material (morfología y tamaño de partícula, distribución de tamaños, composición, grado de pureza, homogeneidad...) y los relacionados con el proceso (temperatura, tiempo, presión, atmósfera, rampas de calentamiento y enfriamiento).

8.1.3 Sinterización del circón

El circón es considerado en la literatura como un material que presenta una sinterización complicada [5, 6]. Debido a su alta refractariedad, es difícil obtener una densificación total, por lo que generalmente se emplean aditivos que mejoren la sinterización. El uso de un pequeño porcentaje (1 wt.%) de Fe_2O_3 , TiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO , MnO o Cr_2O_3 ha sido ampliamente estudiado. Mediante estas adiciones se mejora la sinterización ya que se forma fase líquida. Sin embargo, los aditivos hacen que disminuya la

temperatura de disociación del circón en circona y sílice, lo que deriva en un deterioro de las propiedades térmicas y mecánicas [7-11].

El circón puro no presenta ninguna transformación estructural hasta los $1676 \pm 7^\circ\text{C}$ de acuerdo con el diagrama de fases propuesto por Butterman y Foster [12] como se representa en la Figura VIII- 6.

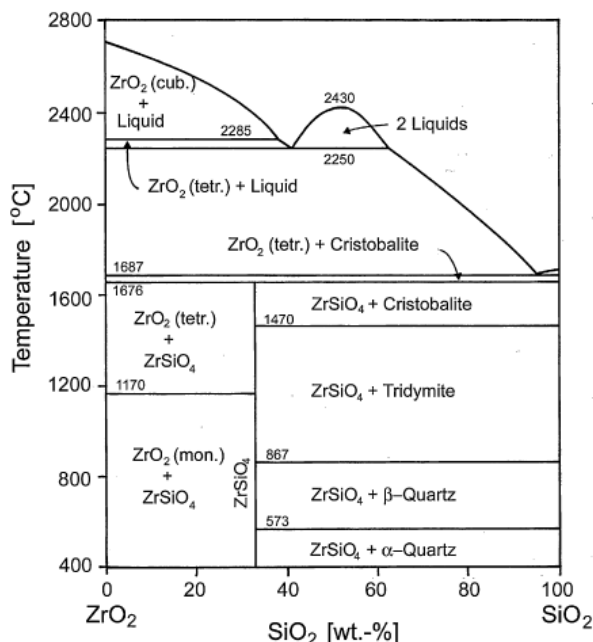


Figura VIII- 6. Diagrama de fases ZrO₂-SiO₂ [12]

A dicha temperatura el circón se descompone en estado sólido según la reacción siguiente:



Por un lado, la sílice (SiO₂) puede llegar a formar fase vítrea [13] o incluso reducirse y desprender SiO en forma de gas [14]. Por otro, la circona (ZrO₂) sufre una transformación de tipo martensítico a 1170°C , y durante el enfriamiento se produce un cambio de fase de tetragonal (t-ZrO₂) a monoclinica (m-ZrO₂), siendo la circona monoclinica estable a temperatura ambiente. Este cambio de fase de $t \rightarrow m$ lleva implícito una variación de volumen del 5% aproximadamente y genera tensiones de cizalla que pueden hacer desintegrarse a los cerámicos de circona pura [15]. Esta transformación martensítica, podría aumentar la tenacidad del material

siempre que existiese una fase metaestable ($t\text{-ZrO}_2$) y que esfuerzos mecánicos a temperatura ambiente indujeran la transformación hacia la fase estable ($m\text{-ZrO}_2$), de esta forma se generan esfuerzos de compresión debidos a los cambios de volumen capaces de frenar el avance de las grietas, sin embargo, para estabilizar la $t\text{-ZrO}_2$ es necesario usar aditivos como CaO, MgO o Y_2O_3 CeO_2 [16].

La temperatura de disociación no es exacta, y se ve afectada por las impurezas presentes en el material que hacen que disminuya incluso hasta los 1450°C [17]. Esta temperatura también se ve influenciada en menor medida por el tamaño de partícula de los polvos [18] y el tiempo de sinterización [14].

Cabe destacar, que la principal desventaja del circón es su disociación, ya que se deterioran gravemente las propiedades a alta temperatura [14, 19].

Los estudios de consolidación de polvo de circón comercial procedente de arenas minerales molidas mediante la ruta convencional de procesamiento, prensado y sinterizado, obtuvieron densidades relativas comprendidas entre 73.7- 92.6% [6, 13, 20]. En todos ellos se ha disociado el circón, ya que las arenas minerales de circón presentan impurezas que hacen disminuir esta temperatura de disociación.

En estudios previos de procesamiento del circón mediante slip-casting, se ha purificado previamente el polvo de circón, tratándolo con ácido clorhídrico (HCl). De este modo las impurezas de Fe_2O_3 se reducen en gran medida y se favorece la reología de las suspensiones acuosas. Además permite un mejor control del proceso derivando en mayores densidades en verde [21]. El procesamiento del circón mediante slip-casting se ha optimizado en estudios recientes. La optimización del porcentaje de dispersante ha permitido aumentar su densificación hasta un 92% sin disociación [22]; en estudios previos, aunque se lograban mejores valores de densidad relativa, se producía la disociación en sílice y zircona [23-25].

Con el fin de mejorar la densidad en verde de las piezas, se realizó la consolidación de los polvos mediante compactación isostática en frío. En este caso, los valores de densidad relativa oscilan entre 88.3% y 95% pero se produce la disociación del circón ya que se requieren altas temperaturas

para lograr su densificación [20, 26]. Además, si se aplican presiones superiores a 200MPa, las muestras presentan grietas tras la sinterización [27].

Por otro lado, se ha investigado la aplicación de técnicas de sinterización más avanzadas. Mediante la sinterización con microondas se consigue una densificación del 97.6 %, a costa de acelerar la disociación del circón [28].

Incluso utilizando técnicas avanzadas de sinterización, como es el *spark plasma sintering* (SPS), los valores de densificación de arena de circón no se han podido superar, es más, se perdía la integridad de los compactos tras la sinterización [6, 29]. Sin embargo, tras la activación mecánica de los polvos comerciales mediante molienda de alta energía y su consolidación por SPS se obtuvo una densidad del 99.5% de circón puro.

Lograr una alta densificación a partir de circón comercial procedente de arenas minerales presenta grandes dificultades, es por ello por lo que existen numerosos estudios a partir de polvos sintéticos de circón. Se ha estudiado la obtención del circón puro mediante procedimientos sol-gel [9, 27, 30], otros métodos de síntesis química por vía húmeda [31], síntesis basadas en reacciones químicas de aerosoles [32], síntesis por micelización inversa [33], por microemulsión [34] o síntesis hidrotermal asistida por microondas [35].

Cuando se usan polvos sintéticos de alta pureza o se emplean aditivos que faciliten la sinterización junto con técnicas más avanzadas de procesamiento como la compactación en caliente, se llegan a alcanzar densidades relativas comprendidas entre el 97%-99.4%. Para alcanzar el mayor grado de densificación sin disociación del circón ha sido necesario realizar un ciclo de sinterización de 48h a 1400°C.% [9, 19, 32].

Los estudios de sinterización de circón más relevantes de la literatura se recogen en la Tabla VIII- 1. Como se puede comprobar, para alcanzar altos grados de densificación, es necesario emplear polvo de circón sintético de alta pureza, activar el polvo mediante molienda de alta energía o emplear métodos de procesamiento más avanzados como pueden ser compactación en caliente o sinterización por SPS. Sin embargo, todos estos procedimientos encarecerían los costes de producción a gran escala además de tener limitaciones en la geometría de las piezas.

Tabla VIII- 1. Estudios de sinterización de polvo de circón en función de su pureza y procesamiento. Grado de densificación y disociación. (PS: prensado seguido de sinterización, CIP: *Cold Isostatic Pressing*, MW: microondas, SPS: *Spark Plasma Sintering*.)

Polvo	Tratamiento del polvo	Ruta de Procesamiento	Sinterización °C	h	Densidad relativa (%)	Disociación ZrO ₂ +SiO ₂	Características del proceso	Ref.
Comercial	Ninguno	PS	1550	1600	1	78.7 - 83.4	--	[6]
	Ninguno					76	Si	Aditivos forman fase líquida [13]
	Aditivos 1wt% Mg, Fe, Mn, Ti, Ca, Cr	PS	1550	1	>90 MgO, Fe ₂ O ₃ , TiO ₂ <90 Cr ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ , CaO	Si	CaO es el único que mejora resistencia a compresión	
	Ninguno	PS	1540	0.5	85	Si		[10]
	Ninguno	PS	1600	2	83.2 - 92.6	Si	CIP mejora ligeramente la densificación	[20]
		CIP & Sint			88.3 - 93.1	Si		
	Ninguno	CIP & Sint	1615	48	95	Si	↑ tiempo de sinterización para lograr alta densidad	[26]
	Ninguno	Slip Casting & Sint	1600	2	88	Si		[23]
	Ninguno	Slip Casting & Sint	1600	2	92	No	Dispersante >0.3wt% ↓ propiedades	[22]
	Tratado con ácido clorhídrico	Slip Casting & Sint	1600	2	95	---	Al tratar el polvo con HCl ↓ las impurezas de Fe ₂ O ₃	[21]
	Ninguno	Pres & MW	--		97.6	Si	La sinterización por microondas acelera la disociación	[28]
		PS	1600	2	86.3	Si		
Sintético	Ninguno				No sinterizó		Perdió su integridad tras SPS	[29]
	Sol-gel	PS	1400	1	97.9	No	Sinterizando a ↓ Temperatura y	[9]
			1400	48	99.4	No	↑ tiempo, se logra mayor densidad sin disociación	
	Síntesis química por vía húmeda	Presión en caliente	1600	1	99.1	No	Alta densificación para polvos sintéticos consolidados por presión en caliente	[19]

8.2 ESTUDIO DE LA SINTERIZACIÓN DEL CIRCÓN OBTENIDO POR PIM

En este capítulo se lleva a cabo la optimización de algunos parámetros de sinterización relacionados con el proceso (temperatura y tiempo), con el fin de obtener las mayores densidades para piezas procesadas por moldeo por inyección de polvos a partir de un polvo comercial de arena de circón sin que se produzca la disociación en sílice y circona. Se persigue llevar a cabo la sinterización convencional en estado sólido, sin aditivos, sin presión y sin emplear técnicas avanzadas de sinterización, de las piezas obtenidas con el *feedstock* optimizado con un 60vol.% de polvo.

8.2.1 Estudios preliminares de los parámetros de sinterización

Para la optimización de la etapa de sinterización es necesario conocer el comportamiento térmico del material, es decir su respuesta a los cambios de temperatura. El objetivo de este estudio es obtener circón puro sinterizado sin aditivos y sin que exista disociación parcial de circón en circona y sílice, por lo que la sinterización debe realizarse en fase sólida.

La mayoría de los trabajos de sinterización de circón se realizan a 1600°C, pero en la mayor parte de los casos el circón se disocia (Tabla VIII- 1). Según el diagrama de fases (Figura VIII- 6), a partir de 1676°C se produciría la disociación del circón y a 1687°C podría aparecer fase líquida. Estas temperaturas podrían disminuir en función de las impurezas [17].

Con el fin de conocer los posibles cambios de fase en el circón objeto de este estudio, se realiza el análisis térmico del material en *marrón*, es decir en su estado previo a la sinterización tras la eliminación del ligante. En la Figura VIII- 7 se puede observar cómo el circón permanece inalterable durante el ciclo de calentamiento hasta 1600°C, donde no se observa ninguna transformación de fase ni ningún pico endotérmico correspondiente a la formación de fase líquida.

El estudio de la variación dimensional en función de la temperatura se lleva a cabo mediante dilatometría. En la Figura VIII- 8 se muestran las curvas de contracción lineal y su derivada para el circón pre-sinterizado a 900°C. La dilatación inicial es un fenómeno común de los cuerpos sólidos, debido a las vibraciones y oscilaciones de los átomos al aumentar la energía calorífica.

Para activar los mecanismos de sinterización del circon es necesario emplear temperaturas muy elevadas. El inicio de la contracción del material se produce a una temperatura muy elevada, a partir de 1200°C y su finalización no se puede determinar de manera exacta ya que se produce a temperaturas superiores a 1600°C. La velocidad de contracción decrece rápidamente hasta los 1300 °C donde, probablemente comienza otro mecanismo de densificación.

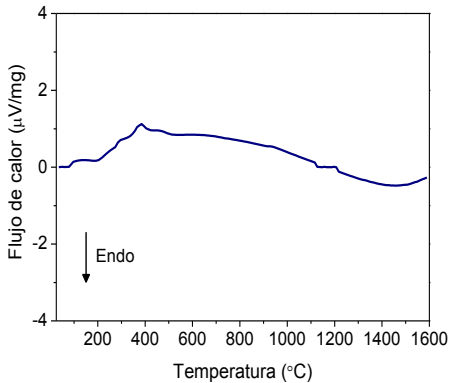


Figura VIII- 7. Análisis térmico de circon en marrón en atmósfera de aire

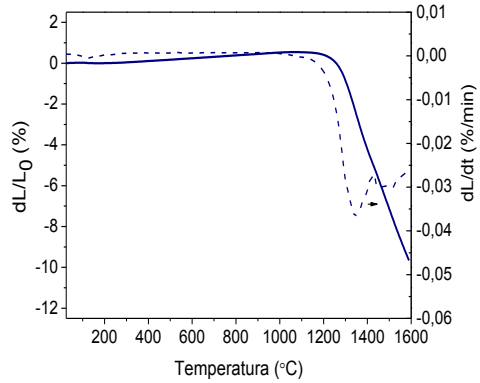


Figura VIII- 8. Curvas de contracción lineal del circon (línea sólida) y su derivada (línea punteada)

8.2.2 Evaluación de la sinterización mediante la densidad y fases presentes

Por un lado, el mayor grado de densificación alcanzado del material se corresponde con sus mejores propiedades mecánicas y por otro, para mantenerlas a alta temperatura y que el material sea inerte es necesario que no se produzca su disociación [14, 32].

En la Figura VIII- 9, se muestra la curva de densificación del circon procesado mediante moldeo por inyección en función de la temperatura de sinterización para un ciclo isoterma de 1 hora. Tan solo con la representación de la densidad a estas cuatro temperaturas, la densidad podría aproximarse a la evolución típica sigmoidea [36]. El mayor incremento de densidad se observa al aumentar la temperatura de sinterización de 1300°C a 1450°C; en este rango de temperaturas es donde mayor contracción se aprecia, un 5% aproximadamente (Figura VIII- 8). A partir de esta temperatura la porosidad de la muestra continúa eliminándose de manera más moderada, hasta

alcanzar un 92% de densificación a 1550°C. Este fenómeno de ralentización de la sinterización a mayores temperaturas, podría deberse al fenómeno de interacción entre la densificación y la coalescencia, característico de la última etapa de sinterización en fase sólida que corresponde a densidades superiores al 90% [4]. Algunos autores relacionan este cambio en la cinética de sinterización en la última etapa con el gas atrapado en los poros, ya que impediría los mecanismos de difusión [37, 38].

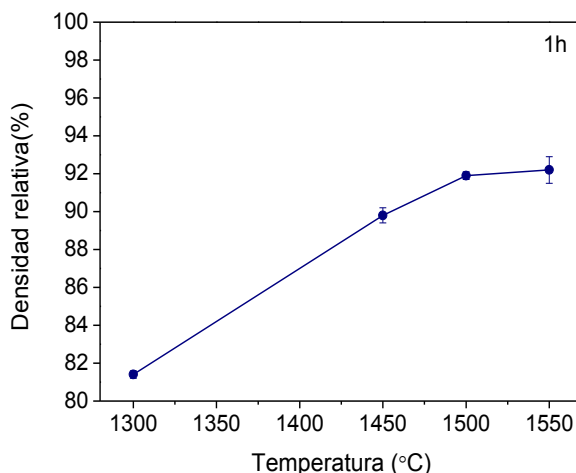


Figura VIII- 9. Densidad relativa en función de la temperatura de sinterización durante 1 hora

Para que los mecanismos de densificación de las muestras dispongan del tiempo necesario para ser efectivos, se aumenta el tiempo de sinterización de los ensayos. Al aumentar el tiempo de sinterización hasta 8 horas, se registra un aumento considerable de densificación (como puede observarse en la Figura VIII- 10) hasta un 5% a 1450°C. El incremento del tiempo de sinterización es especialmente importante para la sinterización realizada a menor temperatura (1450°C). Para la isoterma de 1 hora, se obtiene una densidad relativa ligeramente inferior al 90%, lo que podría indicar que la sinterización se encuentra en una fase muy avanzada de la segunda etapa; esto se verifica al obtenerse un alto porcentaje de porosidad abierta en las muestras. En la Figura VIII- 10, se observa claramente un descenso de la porosidad abierta en función del tiempo de sinterización a 1450°C. La porosidad abierta es un dato muy relevante en este material, ya que es necesario que esta porosidad sea nula o muy baja para que al estar en

contacto con otros materiales en condiciones químicas severas no se vean afectadas sus propiedades. A la vista de los resultados, probablemente se pueda mejorar la densificación a tiempos y/o temperaturas mayores, sin embargo estos parámetros se ven limitados por la disociación del circón [14, 17].

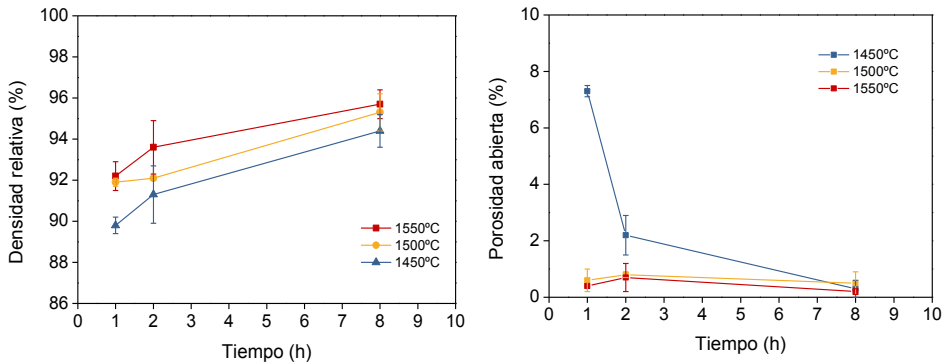


Figura VIII- 10. Densidad relativa y porosidad abierta en función de la temperatura para distintos tiempos de sinterización

Con el fin de evaluar la posible disociación del circón bajo las condiciones de estudio, se han realizado análisis de difracción de rayos X para cada una de ellas. En la Figura VIII- 11, se representan los difractogramas del polvo de circón comercial tras los diferentes ciclos de sinterización a distintas temperaturas durante 1 hora. A 1600 °C se puede observar la presencia de picos correspondientes a la circona (ZrO_2) en fase monoclínica procedente de la disociación parcial del circón. Sin embargo, la sílice formada tras la disociación no se detecta por difracción de rayos X ya que puede estar en fase vítrea [22, 39]. A temperaturas inferiores, el circón no presenta disociación.

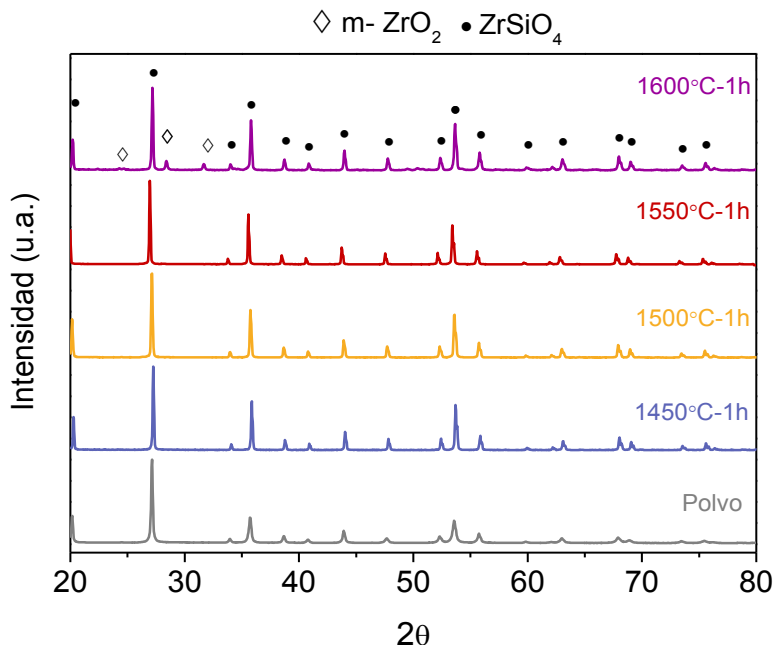


Figura VIII- 11 Análisis mediante difracción de Rayos X del circon comercial sinterizado durante 1h en función de la temperatura

La presencia de circona se ha verificado mediante el análisis de la microestructura de la pieza sinterizada a 1600 °C durante 1 hora. En la Figura VIII- 12 se distinguen claramente zonas con diferente composición. Al realizar un análisis mediante EDS en la zona más oscura (001) se observa principalmente silicio y circonio, sin embargo al realizarlo en las zonas más brillantes (002), el pico del silicio disminuye considerablemente quedándose como elemento principal el circonio, por lo que las zonas más claras podrían corresponderse con la circona y las oscuras con el circón.

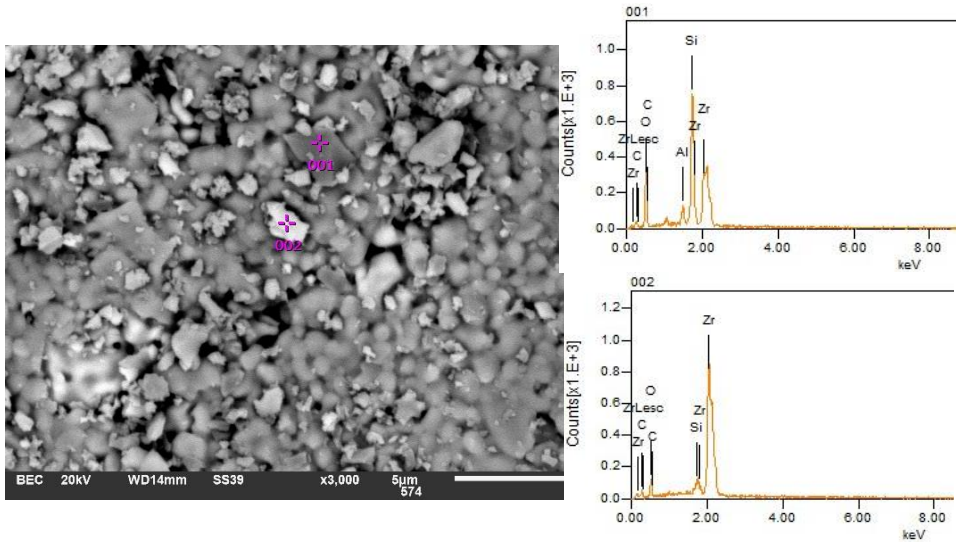


Figura VIII- 12. Microestructura del circonita sinterizado a 1600 °C durante 1h.
Microanálisis por EDS de diferentes puntos de la micrografía

Ciclos más largos de sinterización pueden favorecer la disociación del circonita [9]. Se han analizado las fases presentes tras cada ciclo de sinterización, para cada temperatura (1450°C -1500°C -1550°C) y tiempo (1h-2h-8h). Al aumentar el tiempo de sinterización hasta 2h, no se detectan picos correspondientes a la circonita en ninguno de los casos. En la Figura VIII- 13 se representan los difractogramas del circonita para el mayor tiempo de sinterización de este estudio (8h). Todos los difractogramas corresponden al circonita, ni para las condiciones más críticas de este estudio de temperatura y tiempo (1550°C– 8h) se lleva a cabo la descomposición del circonita.

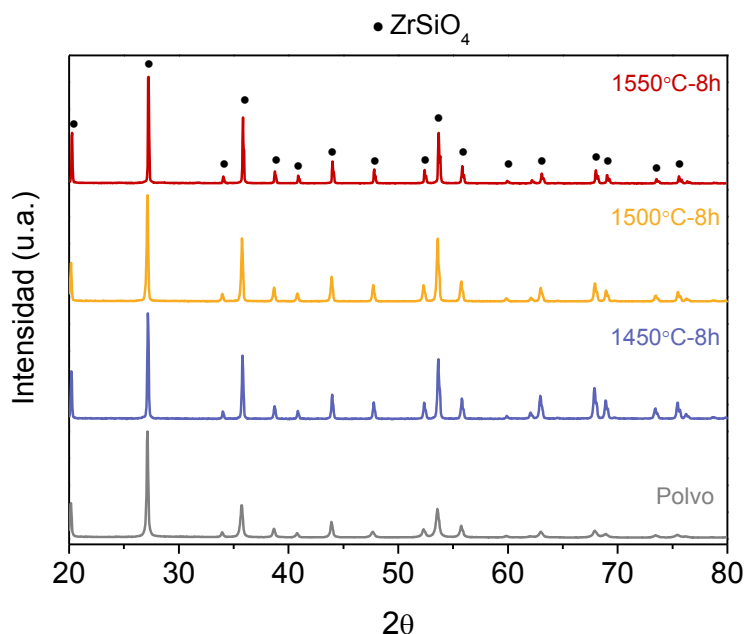


Figura VIII- 13. Análisis mediante difracción de rayos X del circón sinterizado durante 8h en función de la temperatura

Un ciclo de sinterización a 1550°C durante 8 horas deriva en la mayor densificación con una menor porosidad abierta y sin que se produzca la disociación del circón. Los resultados obtenidos a 1550°C son muy próximos a los conseguidos a 1500°C, por lo que, el ciclo a menor temperatura podría considerarse en ciertas ocasiones para abaratar ligeramente los costes. Es necesario realizar un análisis de la microestructura y el tamaño de grano para ver cómo evoluciona durante los diferentes ciclos.

8.2.3 Análisis de la microestructura y tamaño de grano

En la Figura VIII- 14, se representan las microestructuras obtenidas de las piezas de circón obtenido mediante moldeo por inyección tras los diferentes ciclos de sinterización en función del tiempo y la temperatura. Las muestras se han atacado térmicamente con el fin de revelar los bordes de grano, sin embargo, en el caso de la menor temperatura y tiempo de sinterización, no es suficiente la activación térmica para observar con claridad los bordes de grano del circón.

Se puede observar una mayor presencia de poros aislados, lo que podría indicar que la sinterización se encuentra más cerca de su etapa final, como se ha comprobado mediante las medidas de densidad. Analizando el tamaño de grano, tan solo se puede distinguir un mayor tamaño de grano respecto de las demás en la micrografía correspondiente a 1550 °C-8h.

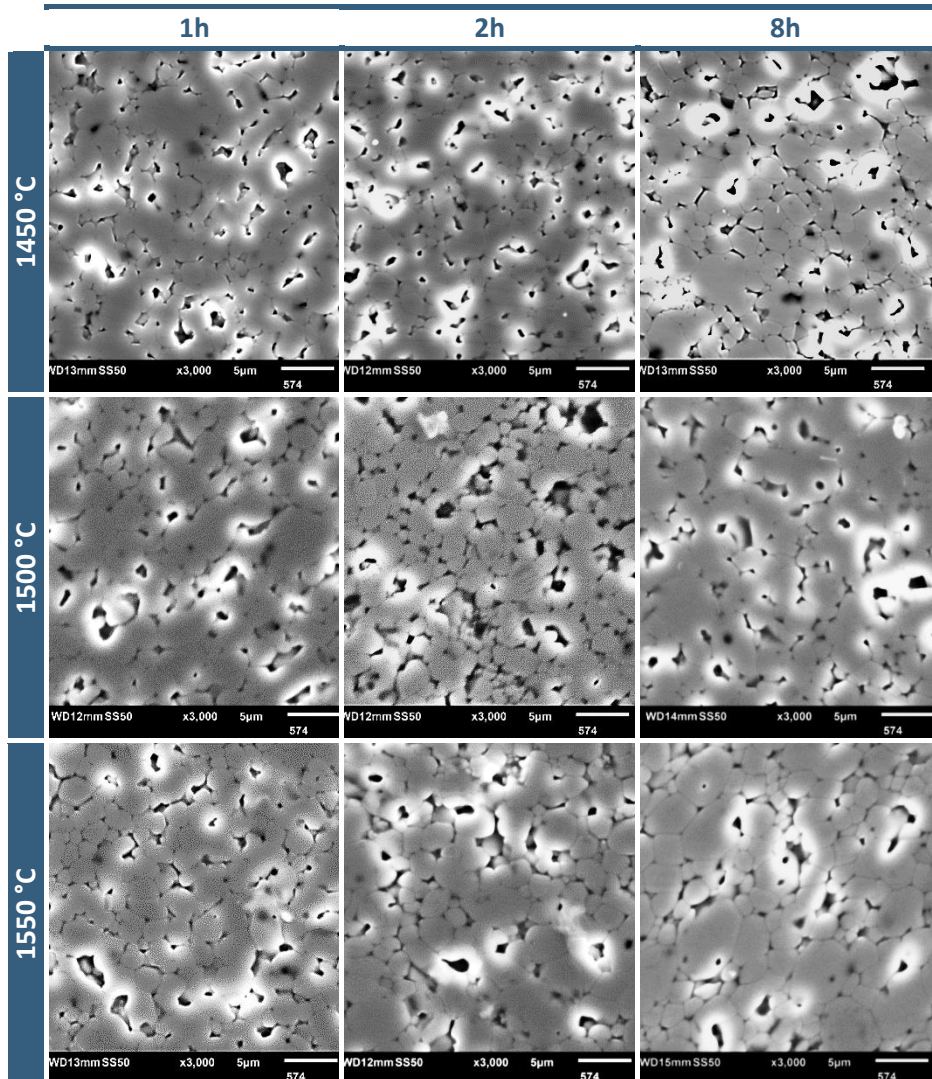


Figura VIII- 14. Micrográficas de las piezas sinterizadas a diferentes tiempos y temperaturas tras ser atacadas térmicamente

Además, se ha realizado un análisis del tamaño de grano. Por un lado, en la en la Figura VIII- 15 se representa la frecuencia acumulada media para los tamaños de grano para las diferentes temperaturas para los ciclos de sinterización de 1 hora, y en la Figura VIII- 16 se representa para los diferentes tiempos de sinterización para los ciclos de sinterización de mayor temperatura.

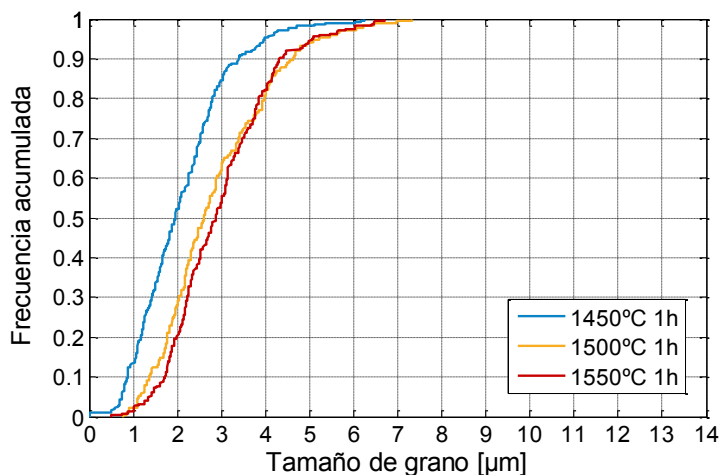


Figura VIII- 15. Frecuencia acumulada del tamaño de grano en función de la temperatura de sinterización durante 1h

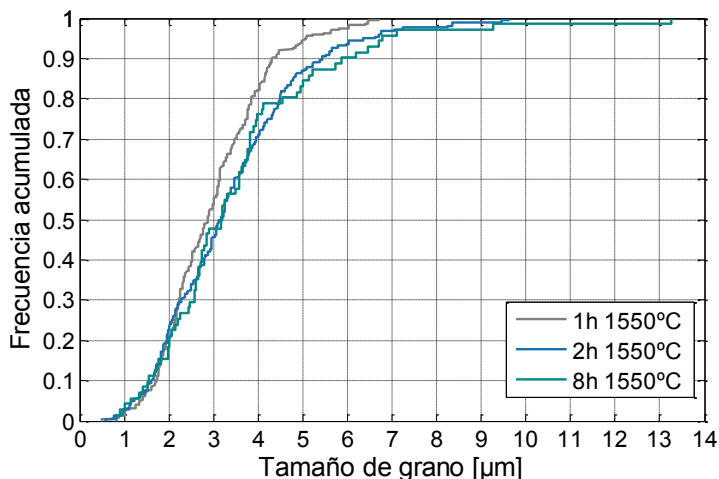


Figura VIII- 16. Frecuencia acumulada del tamaño de grano en función del tiempo de sinterización a 1550°C

A la vista de los resultados obtenidos, el tamaño de grano aumenta con la temperatura (Figura VIII- 15) y en menor medida con el tiempo (Figura VIII- 16), ya que el D_{50} es muy similar para los tres tiempos de estudio. Sin embargo, el D_{90} de la distribución presenta mayor diferencia, lo que se corresponde con el aumento de granos de mayor tamaño observados en las micrografías. Estos resultados se corresponden con lo que es previsible de acuerdo con la teoría de la sinterización en estado sólido (apartado 8.1.2), ya que el crecimiento de grano aumenta en mayor medida con la temperatura (Ecuación (8. 3)(8. 4)). En cualquier caso, el crecimiento de grano en las piezas de circón obtenidas por moldeo por inyección de polvos no es significativo, ni en función de la temperatura ni del tiempo.

En las micrografías de las piezas representadas en las Figura VIII- 14 se observa una porosidad evidente. Con el fin de contrastar los datos obtenidos de densidad por inmersión en agua mediante el método de Arquímedes, se ha analizado la porosidad de las muestras mediante análisis de imagen de las micrografías. En la Figura VIII- 17 se puede observar que la porosidad para cada condición de análisis sigue la misma tendencia en los dos métodos, disminución de la porosidad al aumentar el tiempo o la temperatura. Siempre teniendo en cuenta las limitaciones que presenta el análisis de la porosidad en 2D, ya que no es posible conocer el volumen de los poros.

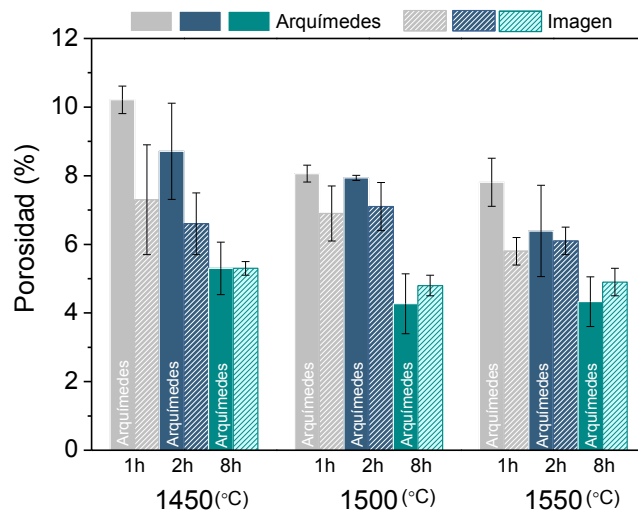


Figura VIII- 17. Porosidad obtenida mediante inmersión en agua y análisis de imagen para cada condición de sinterización

8.2.4 Variación dimensional

La variación dimensional de las muestras registrada tras la sinterización cobra especial importancia en el procesamiento por moldeo por inyección de polvos, ya que este parámetro permite validar el proceso de forma general. Un valor aproximado de contracción en las tres direcciones evita tensiones internas y gradientes de densidad que puedan derivar en defectos. Además mediante PIM se persigue la fabricación masiva de componentes de precisión, por lo que esta propiedad cobra una especial relevancia.

En este estudio se ha determinado la contracción de las muestras en las tres direcciones para las piezas con mejores propiedades sinterizadas a 1550°C durante 8 horas. Como se puede observar en la Tabla VIII- 2 se obtiene una contracción isotrópica cercana al 14%, confirmando de esta manera que todas las etapas previas a la sinterización se han desarrollado de manera adecuada, permitiendo desarrollar con éxito piezas procesadas por PIM hasta su etapa final de consolidación.

Tabla VIII- 2. Contracción de las piezas tras la sinterización a 1550°C – 8h (%)

largo	ancho	alto
14.0 ± 0.2	13.6 ± 0.3	14.0 ± 0.4

8.2.5 Evolución de dureza y tenacidad a fractura

Por último, se han determinado propiedades mecánicas como la dureza o la tenacidad a fractura del circón tras la sinterización, con el fin de compararlas con los datos encontrados en la literatura obtenidos por otros métodos de procesamiento.

Los valores de dureza representados en la Figura VIII- 18 presentan la misma tendencia que los datos de densidad, a mayor temperatura y tiempo de sinterización mayor densidad y mayor dureza.

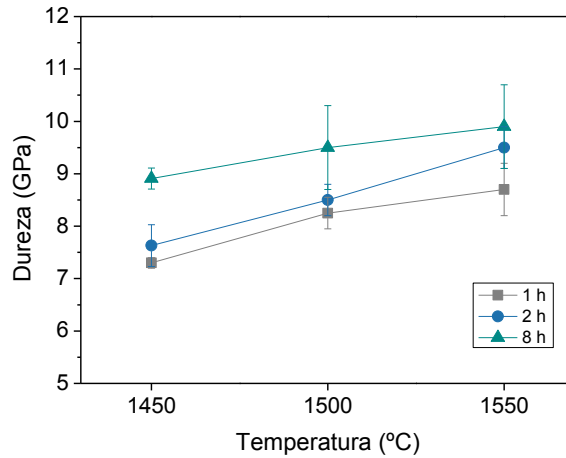


Figura VIII- 18. Dureza en función de la temperatura y del tiempo de sinterización

Los datos de tenacidad a fractura se han estimado mediante el método de indentación. Con el fin de conocer el rango en el que se encuentran los valores, se han calculado a partir de cuatro ecuaciones diferentes [40-43], ya que hay varios parámetros en los que se pueden inducir errores de medida como en la longitud de las grietas o en la medida de las huellas de dureza, incluso es necesario hacer una estimación del módulo de Young en función de la porosidad en dos de las ecuaciones. Como se observa en la Figura VIII-19, los datos estimados de tenacidad a fractura en los ciclos de sinterización de 8h a las tres temperaturas son prácticamente constantes, ya que los parámetros de los que dependen poseen valores similares (longitud de las grietas, dureza, etc.). Los poros podrían actuar como concentradores de tensiones facilitando la propagación de las grietas, sin embargo el porcentaje de porosidad es similar en las tres temperaturas, tan sólo ligeramente superior a 1450°C (5.6-4.3-4.3% a 1450-1500-1550°C, respectivamente).

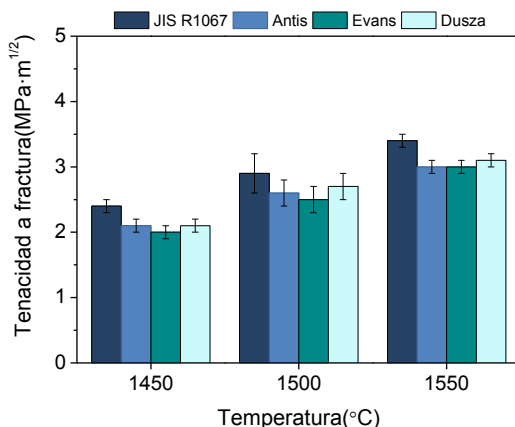


Figura VIII- 19. Estimación de la tenacidad a fractura tras 8h de sinterización en función de la temperatura

La obtención de los datos de dureza y de tenacidad a la fractura, permite compararlos con los obtenidos para el circón procesado por otros métodos (convencionales y avanzados). Los valores de dureza obtenidos, comprendidos entre 7-10 GPa, y los estimados de tenacidad a fractura, próximos a 3 MPa·m^{1/2} son del mismo orden que los encontrados en la literatura como se puede observar en la Tabla VIII- 3.

Tabla VIII- 3. Datos de dureza y tenacidad a fractura (K_{IC}) de circón encontrados en la literatura. PS: prensado seguido de sinterización, SPS: *Spark Plasma Sintering*, HEBM: *High Energy Ball Milling* y CIP: *Cold Isostatic Pressing* PIM: *Powder Injection Moulding*

Ruta de procesamiento	Densidad relativa (%)	Dureza (GPa)	K_{IC} (MPa·m ^{1/2})	Ref.
Presado en caliente	97 - 99	6 - 11	2- 3	[19]
Slip casting & Sint.	96	--	3	[25]
Slip casting & Sint.	92 - 94	9 -9	2-3	[22]
PS	74 - 83	6	--	[6]
SPS	83	7	--	[6]
HEBM & SPS	99.5	11 - 14	4	[29]
CIP & Sinterización	--	--	3	[26]
PIM	90 - 95	7 - 10	2-3	Este trabajo

8.2.6 Propiedades mecánicas para las probetas sinterizadas a 1550°C 8h

Una forma de evaluar el proceso completo de inyección es mediante la obtención del módulo de Young, ya que se puede obtener por medio de un ensayo no destructivo de forma rápida y sencilla. Se puede relacionar la reproducibilidad del proceso con la reproducibilidad de los valores del módulo de Young. En este estudio se ha obtenido un valor medio de 234 ± 4 GPa, un valor ligeramente menor al teórico 244 GPa, ya que este valor se ve influenciado por la porosidad y con este ciclo de sinterización no se llegan a obtener piezas totalmente densas. Sin embargo, la dispersión de los valores es muy pequeña, lo que indica la buena reproducibilidad de las piezas obtenidas mediante PIM, avalando la calidad del *feedstock* desarrollado.

La resistencia a flexión en cuatro puntos que presentan las muestras es de 167 ± 15 MPa. Este valor es comparable a los encontrados en la literatura comprendidos entre 155-320 MPa [19, 23, 25, 26], sin embargo, hay que tener en cuenta a la hora de compararlos, que en los estudios donde se alcanzan los mayores valores 1) se ensayan probetas obtenidas mediante prensado en caliente de polvos sintéticos libres de impurezas, lo que permite obtener mayores densidades, 2) se pulen las probetas antes del ensayo minimizando la rugosidad superficial y 3) los datos se obtienen por flexión en tres puntos, analizándose de esta manera menor volumen de material.

8.3 CONCLUSIONES PARCIALES

En este capítulo, se ha optimizado la etapa de sinterización para piezas de circón procesadas por moldeo por inyección de polvos a partir del *feedstock* optimizado con un 60 vol.% de carga.

- Mediante el análisis de fases por DRX y análisis de la composición por SEM-EDS se ha comprobado que la sinterización a 1600°C durante 1 hora deriva en la disociación del circón (ZrSiO_4) en sílice (SiO_2) y circona (ZrO_2).
- Se logra alcanzar una densidad relativa cercana al 95% con una porosidad abierta prácticamente nula sin que se produzca la disociación del circón tras la sinterización a 1550°C durante 8 horas.

- No se aprecia un crecimiento de grano destacable en las condiciones de estudio.
- Se obtiene una contracción isotrópica tras la sinterización de las piezas de circón obtenidas mediante moldeo por inyección de polvos.
- Los valores obtenidos de dureza y los estimados de tenacidad a fractura, 10 GPa y $2.8 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ respectivamente, son del mismo orden que los encontrados en la literatura para el circón procesado por otros métodos, incluyendo métodos avanzados de consolidación.
- La baja dispersión obtenida en los valores del módulo de Young indica la reproducibilidad de las muestras obtenidas mediante PIM, reflejando la calidad del *feedstock* en desarrollo.

Es posible, por tanto, procesar circón puro con éxito mediante moldeo por inyección de polvos, obteniéndose unas propiedades competitivas comparables a otros métodos de procesamiento. Se alcanzan unos valores de densificación muy destacables tras la sinterización convencional en fase sólida, sin aditivos y sin presión, junto con la limitación de temperatura y tiempo de sinterización que evita la descomposición del circón.

8.4 REFERENCIAS

1. M. N. Rahaman, *Sintering of ceramics*. (CRC press, 2007).
2. S.-J. L. Kang, *I - Sintering Processes*. (Butterworth-Heinemann, Oxford, 2005).
3. M. W. Barsoum, *Fundamentals of ceramics*. (2003).
4. L. C. De Jonghe and M. N. Rahaman, *4.1 Sintering of Ceramics*. Handbook of Advanced Ceramics: Materials, Applications, Processing and Properties, 2003. 2: pp. 187
5. R. C. Garvie, *Improved thermal shock resistant refractories from plasma-dissociated zircon*. Journal of Materials Science, 1979. 14(4): pp. 817-822
<http://dx.doi.org/10.1007/bf00550712>

6. M. Anjali, P. Biswas, D. Chakravarty, U. Hareesh, Y. Rao and R. Johnson, *Low temperature in-situ reaction sintering of zircon: Alumina composites through spark plasma sintering*. Science of sintering, 2012. 44(3): pp. 323-330 <http://dx.doi.org/10.2298/SOS1203323A>
7. K.-B. Lee, *Effect of SiO₂, Al₂O₃, and Clay Additions on the Sintering Characteristics of Zircon*. Korean Journal of Materials Research, 2008. 18(7): pp. 352-356 <http://dx.doi.org/10.3740/mrsk.2008.18.7.352>
8. K.-B. Lee, *Sintering Behavior of Zircon with SiO₂*. Korean Journal of Materials Research, 2008. 18(11): pp. 604-609 <http://dx.doi.org/10.3740/mrsk.2008.18.11.604>
9. W. P. C. M. Alahakoon, S. E. Burrows, A. P. Howes, B. S. B. Karunaratne and M. E. Smith, *Fully densified zircon co-doped with iron and aluminium prepared by sol-gel processing*. Journal of the European Ceramic Society, 2010. 30(12): pp. 2515-2523 <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.05.011>
10. P. BOCH and G. KAPELSKI, *Sintering of zircon powders*. J. Phys. Colloques, 1986. 47(C1): pp. C1-405-C401-409 <http://dx.doi.org/10.1051/jphyscol:1986160>
11. B.-R. Cho, *Effect of Adding SiO₂ and Al₂O₃ on Mechanical Properties of Zircon*. Han'guk Chaeryo Hakhoe chi, 2011. 21(4): pp. 220-224 doi: 10.3740/mrsk.2011.21.4.220
12. Butterma.Wc and W. R. Foster, *Zircon stability and ZrO₂-SiO₂ phase diagram*. The American mineralogist, 1967. 52(5-6): pp. 880-885
13. M. Awaad and S. Kenawy, *Sintering of zircon: the role of additives*. British Ceramic Transactions, 2003. 102(2): pp. 69-72 <http://dx.doi.org/10.1179/096797803225001551>
14. R. S. Pavlik, H. J. Holland and E. A. Payzant, *Thermal decomposition of zircon refractories*. Journal of the American Ceramic Society, 2001. 84(12): pp. 2930-2936 <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.2001.tb01117.x>
15. R. H. Hannink, P. M. Kelly and B. C. Muddle, *Transformation toughening in zirconia-containing ceramics*. Journal of the American Ceramic Society, 2000. 83(3): pp. 461-487 <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01221.x>

16. X.-J. Jin, *Martensitic transformation in zirconia containing ceramics and its applications*. Current Opinion in Solid State and Materials Science, 2005. 9(6): pp. 313-318 <http://dx.doi.org/10.1016/j.cossms.2006.02.012>
17. P. Pena and S. Aza, *The zircon thermal behaviour: effect of impurities*. Journal of Materials Science, 1984. 19(1): pp. 135-142 <http://dx.doi.org/10.1007/bf00553002>
18. A. Kaiser, M. Lobert and R. Telle, *Thermal stability of zircon (ZrSiO₄)*. Journal of the European Ceramic Society, 2008. 28(11): pp. 2199-2211 <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.12.040>
19. Y. Shi, X. Huang and D. Yan, *Fabrication of hot-pressed zircon ceramics: Mechanical properties and microstructure*. Ceramics International, 1997. 23(5): pp. 457-462 [http://dx.doi.org/10.1016/S0272-8842\(96\)00057-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0272-8842(96)00057-0)
20. V. B. Kul'met'eva, M. N. Kachenyuk, S. E. Porosova, B. L. Krasnyi, V. P. Tarasovskii and A. B. Krasnyi, *Obtaining zircon-based ceramic material*. Russian Journal of Non-Ferrous Metals, 2012. 53(1): pp. 85-90 <http://dx.doi.org/10.3103/s1067821212010130>
21. R. Moreno, J. Moya and J. Requena, *Slip casting of zircon. Effect of iron impurities on rheology*. Ceramics International, 1990. 16(2): pp. 115-119 [http://dx.doi.org/10.1016/0272-8842\(90\)90081-P](http://dx.doi.org/10.1016/0272-8842(90)90081-P)
22. G. Suárez, S. Acevedo, N. M. Rendtorff, L. B. Garrido and E. F. Aglietti, *Colloidal processing, sintering and mechanical properties of zircon (ZrSiO₄)*. Ceramics International, 2015. 41(1): pp. 1015-1021 <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.09.024>
23. N. M. Rendtorff, L. B. Garrido and E. F. Aglietti, *Mechanical and fracture properties of zircon-mullite composites obtained by direct sintering*. Ceramics International, 2009. 35(7): pp. 2907-2913 <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2009.03.040>
24. R. Moreno, J. S. Moya and J. Requena, *Slip casting of zircon by using an organic surfactant*. Ceramics International, 1991. 17(1): pp. 37-40 [http://dx.doi.org/10.1016/0272-8842\(91\)90007-M](http://dx.doi.org/10.1016/0272-8842(91)90007-M)
25. R. Moreno, J. Moya and J. Requena, *Slip casting of zircon*. Journal of Materials Science Letters, 1986. 5(2): pp. 127-128 <http://dx.doi.org/10.1007/BF01672020>

26. X. Carbonneau, M. Hamidouche, C. Ollagnon, G. Fantozzi and R. Torrecillas, *High temperature behaviour of a zircon ceramic*. Key Engineering Materials, 1997. 132: pp. 571-574
<http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.132-136.571>
27. C. Veytizou, J. F. Quinson and Y. Jorand, *Preparation of zircon bodies from amorphous precursor powder synthesized by sol-gel processing*. Journal of the European Ceramic Society, 2002. 22(16): pp. 2901-2909
[http://dx.doi.org/10.1016/S0955-2219\(02\)00038-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0955-2219(02)00038-9)
28. T. Ebadzadeh and M. Valefi, *Microwave-assisted sintering of zircon*. Journal of Alloys and Compounds, 2008. 448(1): pp. 246-249
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.02.032>
29. N. M. Rendtorff, S. Grasso, C. Hu, G. Suarez, E. F. Aglietti and Y. Sakka, *Dense zircon (ZrSiO₄) ceramics by high energy ball milling and spark plasma sintering*. Ceramics International, 2012. 38(3): pp. 1793-1799
<http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.10.001>
30. Z. Q. Li, *Sol-gel synthesis and characterization of ultrafine ZrSiO₄ powder*. Advanced materials research, 2014. 906: pp. 66-71 doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.906.66
31. Y. Shi, *Preparation and characterization of highly pure fine zircon powder*. Journal of the European Ceramic Society, 1994. 13(2): pp. 113-119
[http://dx.doi.org/10.1016/0955-2219\(94\)90108-2](http://dx.doi.org/10.1016/0955-2219(94)90108-2)
32. T. Mori, H. Yamamura, H. Kobayashi and T. Mitamura, *Preparation of High-Purity ZrSiO₄ Powder Using Sol-Gel Processing and Mechanical Properties of the Sintered Body*. Journal of the American Ceramic Society, 1992. 75(9): pp. 2420-2426
<http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1992.tb05594.x>
33. P. Tartaj, *Zircon Formation from Nanosized Powders Obtained by a Reverse Micelle Process Communications of the American Ceramic Society*. Journal of the American Ceramic Society, 2005. 88(1): pp. 222-224
<http://dx.doi.org/10.1111/j.1551-2916.2004.00021.x>
34. P. Tartaj and L. C. De Jonghe, *Preparation of nanospherical amorphous zircon powders by a microemulsion-mediated process*. Journal of Materials Chemistry, 2000. 10(12): pp. 2786-2790
<http://dx.doi.org/10.1039/B002720K>

35. F. Wang, *Microwave Hydrothermal Synthesis of $ZrSiO_4$ Nano-Powders*. Advanced materials research, 2011. 295-297: pp. 1485-1488 doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.295-297.1485
36. Z. Z. Fang, *Sintering of advanced materials*. (Elsevier, 2010).
37. T. Senda and R. C. Bradt, *Grain Growth in Sintered ZnO and ZnO-Bi₂O₃ Ceramics*. Journal of the American Ceramic Society, 1990. 73(1): pp. 106-114 <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1990.tb05099.x>
38. F. Golestani-fard, *Microstructural evolution of a commercial ultrafine alumina powder densified by different methods*. Journal of the European Ceramic Society, 2011. 31(14): pp. 2593-2599 doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2010.12.022
39. Y. Shi, X. Huang, M. Ruan and D. Yan, *TEM and HREM characterization of hot-pressed zircon ceramics*. Materials Letters, 1995. 23(4-6): pp. 247-252 [http://dx.doi.org/10.1016/0167-577X\(95\)00052-6](http://dx.doi.org/10.1016/0167-577X(95)00052-6)
40. J. S. A. Japanese Industrial Standard JIS R 1607, *Testing Methods for Fracture Toughness of High-Performance Ceramics*. . (1990).
41. G. Anstis, P. Chantikul, B. R. Lawn and D. Marshall, *A Critical Evaluation of Indentation Techniques for Measuring Fracture Toughness. I.--Direct Crack Measurements*. Journal of the American Ceramic Society, 1981. 64(9): pp. 533-538 <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1981.tb10320.x>
42. A. G. Evans and E. A. Charles, *Fracture toughness determinations by indentation*. Journal of the American Ceramic Society, 1976. 59(7-8): pp. 371-372 <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1976.tb10991.x>
43. J. Dusza and P. Sajgalik, *Fracture toughness and strength testing of ceramic composites*. Handbook of advanced materials testing(A 95-20351 04-23), New York, Marcel Dekker, Inc.(Materials Engineering., 1995. 9: pp. 399-435

Capítulo 9

Conclusiones

CONCLUSIONES	255
CONCLUSIONS	259

Conclusiones

Fruto de la investigación llevada a cabo en esta Tesis Doctoral, se ha desarrollado con éxito una nueva vía de procesamiento para el silicato de circonio mediante moldeado por inyección de polvos. Para ello, se ha producido y optimizado un *feedstock* basado en un sistema ligante ecológico.

Las conclusiones finales obtenidas en este estudio pueden dividirse en los siguientes apartados:

1. Conclusiones relativas a la optimización de la etapa de eliminación del sistema ligante:

- Para la composición inicial del *feedstock*, PEG20K-CAB20K 70-30 vol.% con un 57.5 vol.% de circonio, se ha observado que los defectos que aparecen en las piezas, tras la etapa de eliminación del componente soluble, son independientes de los parámetros del proceso de eliminación por disolución.
- La modificación de la composición del sistema ligante, en base a diferentes pesos moleculares de los polímeros (PEG y CAB) y al empleo de aditivos, influye de forma significativa en la etapa de eliminación, siendo el peso molecular del PEG el que mayor influencia tienen en el proceso:
 - Bajos pesos moleculares de PEG (1.5K + 4K) favorecen tanto la etapa de inyección a baja presión como la eliminación del ligante en agua, a pesar de no observarse, de forma clara, un comportamiento reológico pseudoplástico.
 - Altos pesos moleculares de PEG (10k+20k) son los responsables de la aparición de defectos tras la inmersión de las piezas en agua, a pesar de presentar un comportamiento reológico pseudoplástico favorable para la etapa de inyección.
 - El empleo de un 0.5 vol.% del sistema ligante de fenotiazina permite retrasar a 300°C la temperatura de inicio de degradación del PEG, evitando la degradación del polímero en las condiciones de operación del proceso.

- Se logra eliminar un 80% de PEG a través de la inmersión de las piezas en agua a 60°C durante 5 horas sin generar defectos en las piezas.

Durante este estudio la carga se ha fijado en 57.5 vol.% de circón. La composición óptima del sistema ligante tras el análisis de la etapa de eliminación es:

CAB 30K	PEG 4K	PEG 1.5K	AE	PTZ
30	33.5	33.5	2.5	0.5

2. Conclusiones relativas a la optimización de la carga de polvo:

- Los métodos comúnmente empleados para determinar la carga óptima (reometría de torque y análisis de la densidad) no son concluyentes para el *feedstock* en desarrollo, debido a la naturaleza de los componentes, por lo que ha sido necesario descartar, mediante reología capilar, cargas excesivas de polvo por falta de homogeneidad en el *feedstock*.
- A partir del análisis de la energía de activación, se ha obtenido la carga óptima para un 60 vol.%, sin embargo, tras completar el proceso PIM se han obtenido las mejores propiedades en las piezas con 58 vol.%. Este resultado se debe a los defectos presentes en las piezas de mayor carga, que no sólo pueden deberse al exceso de polvo, sino también a posibles defectos que aparecen en alguna etapa del proceso han sido las mismas para todas las cargas. Sin embargo, para esta carga del 58 vol.% se observan aglomeraciones de polvo en las piezas inyectadas.

3. Conclusiones relativas a la optimización del proceso PIM:

- La etapa de mezcla mediante técnicas avanzadas de producción en continuo, en las que se consiguen altos esfuerzos de cizalla que favorecen la homogeneización del *feedstock*, no es efectiva cuando se emplean *feedstocks* basados en polímeros de bajo peso molecular, ya que no se trata de un problema de falta de homogeneización en la etapa de mezcla, sino de la incapacidad que presentan los polímeros de bajo peso molecular para mantener la dispersión homogénea de las partículas de polvo en el ligante.

- Es necesario realizar el reajuste de la composición con base en diferentes pesos moleculares de PEG, mediante reometría de torque y reología capilar.

La carga de polvo del *feedstock* es 60 vol.%. La composición del sistema ligante óptima es:

CAB 30K	PEG 20K	PEG 4K	AE	PTZ
30	16.75	50.25	2.5	0.5

- Se ha analizado con detalle la etapa de inyección de este *feedstock* con un 60vol.% de polvo. Los buenos resultados obtenidos en esta etapa son independientes de la forma del molde. Incluso, se han obtenido por inyección piezas con formas industriales reales en las que se reproduce fielmente la forma. Mediante el análisis por radiografía no se observa la separación de polvo y ligante. Por último, se ha completado el proceso PIM con este *feedstock* sin observarse defectos tras la eliminación del ligante ni tras la sinterización.
- De la comparación con los materiales comerciales se extraen las siguientes conclusiones:

(i) PEG – CAB - Nabalox® Al₂O₃:

- La morfología redondeada de los polvos afecta de manera significativa al comportamiento reológico del *feedstock* basado en el ligante en desarrollo. Un aumento de carga de polvos esféricos se traduce en un claro aumento del torque y de la viscosidad, lo esperado en este proceso.
- Es posible completar el proceso PIM hasta la etapa de sinterización con polvos de alúmina a partir del ligante optimizado.

(ii) Licomont® - ZrSiO₄:

- Se ha completado el proceso PIM para los polvos de circón con el sistema ligante comercial y se ha comparado con el sistema ligante en desarrollo.
- Con una carga de polvo de 60 vol.% y un mismo tiempo de inmersión en agua, se logra eliminar un 60% del ligante en desarrollo frente a un 24% del ligante comercial. La eliminación completa del polímero restante mediante degradación térmica se lleva a cabo en 7 horas para el ligante en desarrollo, frente a las 56 horas requeridas para el ligante comercial,

aunque este ciclo de eliminación para el ligante comercial puede optimizarse. Sin embargo si se utiliza el ciclo de eliminación de 7 horas para el ligante comercial se obtienen piezas con defectos.

4. Conclusiones relativas a la optimización de la etapa de sinterización del circón:

- Las condiciones óptimas de sinterización para evitar la disociación del circón en sílice y circona son: 1550 °C - 8h en atmósfera de aire.
- Tras la caracterización de las piezas se obtienen propiedades comparables a las conseguidas mediante otros métodos avanzados de procesamiento para el circón.

Globalmente, este trabajo demuestra la viabilidad de una nueva ruta de procesamiento para la obtención de piezas industriales reales de circón por moldeo por inyección de polvos. El proceso se lleva a cabo a partir de polvos de arenas minerales de circón con morfología irregular, con el valor añadido del empleo de nuevos sistemas ligantes ecológicos solubles en agua.

Conclusions

The result of the work carried out in this PhD Thesis has been the development of a new processing route for zirconium silicate by powder injection moulding (PIM). A feedstock based on an eco-friendly binder system has been optimized and developed.

The main conclusions of this work are described below:

1. Conclusions regarding water solvent debinding stage:

- For the initial feedstock composition, PEG20K-CAB20K 70-30 vol.% with a 57.5 vol.% of zircon, defects appear along the stage without influence of debinding parameters.
- Feedstocks based on different molecular weight of (PEG and CAB) have a great influence on water solvent debinding performance, especially molecular weight of PEG:
 - A combination of low molecular weights of PEG (1.5K + 4K) provides better low pressure injection moulding and water solvent debinding stages. However, feedstock composition based on low molecular weight does not exhibit a clear pseudoplastic behaviour.
 - A combination of High molecular weights of PEG (10k+20k) brings about defect appearance after water solvent debinding, despite the excellent pseudoplastic rheological behaviour.
 - The use of just a 0.5 vol.% of phenothiazine as an antioxidant delays the initial degradation temperature of PEG up to 300°C, this ensures no degradation of peg during the process, especially during the high pressure injection stage.
- Up to 80% of PEG is removed by water solvent debinding at 60°C during 5 hours without defects appearance.

To perform an excellent water solvent debinding stage, the optimal binder system composition with a 57.5 vol.% of solid loading is:

CAB 30K	PEG 4K	PEG 1.5K	AE	PTZ
30	33.5	33.5	2.5	0.5

2. Conclusions regarding solid loading optimization:

- The common techniques to determine the optimal solid loading of the feedstocks (torque rheometry and density measurements analysis) are not conclusive to obtain optimal solid loading, due to the nature of the developing feedstock based on irregular powders. Capillary rheometry has been required to analyse the *feedstock* homogeneity and exclude the solid loading that bring about a non-homogeneous product.
- The lower activation energy parameter was obtained for the feedstock with a 60 vol.% of solid loading, however, after completing the PIM process for feedstock with different zircon percentages, best mechanical properties have been obtained for a 58 vol.%. The lower optimal solid loading value is mainly due to the defects in sintered samples. This can be due to the higher content of powder or the non-optimized process parameter for each solid content.

3. Conclusions regarding the optimization of whole PIM process:

- Continuous compounding stage by shear roll compactor is not an effective method to obtain *feedstocks* based on low molecular weight of PEG due to their low viscosity. In these feedstocks, polymers are not able to hold an homogeneous dispersion of the powders. Green samples radiographies show powder agglomerations.
- It is necessary a readjustment of binder composition regarding molecular weights of PEG in order to obtain an homogeneous dispersion of the powders in binder system. Solid loading is 60 vol.%. The optimal binder system composition is:

CAB 30K	PEG 20K	PEG 4K	AE	PTZ
30	16.75	50.25	2.5	0.5

- An exhaustive analysis of high pressure injection in different moulds has been carried out with the optimized feedstock. Good results after injection stage are independent of the mould shape. Furthermore, this feedstock has been injected in a real industrial mould with success. Homogeneity on injected samples has been confirmed by radiography where there is no binder powder separation. Finally, a full PIM process has been developed with this feedstock

composition and free defects samples have been obtained after sintering stage.

- The following conclusions were drawn from the commercial powders and binder system comparison:

(i) PEG – CAB - Nabalox® Al_2O_3 :

- Spherical powder morphology has a significant effect in the rheological behaviour of feedstocks. The higher solid loading content is, the higher viscosity is obtained, as it's expected in PIM.
- A full PIM process can be achieved with feedstock composition based on the new binder system and alumina powders. Free defects sintered samples have been obtained.

(ii) Licomont® - ZrSiO_4 :

- The whole PIM process has been successfully completed using the commercial binder system and zircon powders. Every stage of the process has been compared to the process of the homemade feedstock based on PEG - CAB -zircon.
- Using the same solid loading and the same solvent debinding time, a 60% of the developing binder system is removed by water solvent debinding against the 24% of the commercial binder system. Thermal debinding of PEG/CAB binder system has been completed in 7 hours, however 56 hours have been required to completely remove the commercial one. This debinding cycle can be optimized, however, the thermal debinding cycle carried out in 7 hours for the developed feedstock bring about defects when is applied to the commercial one.

4. Conclusions regarding the optimization of zircon sintering stage:

- Optimal sintering conditions to obtain pure zircon avoiding its dissociation in silica y zirconia are 1550 °C - 8h in air atmosphere.
- Comparable properties have been obtained after sintered samples characterization of samples processed by PIM and other advanced processing routes.

In sum, this work has proved the feasibility of a new processing route for zirconium silicate by powder injection moulding. Powders obtained from mineral sand with irregular morphology have been successfully processed to obtain a real industrial samples by this technology with the added value of the use of a new eco-friendly binder system composition.

Capítulo 10

Líneas futuras

Líneas futuras

Considerando las conclusiones obtenidas en este trabajo, se plantean las siguientes líneas de investigación como posibles trabajos futuros:

- **Caracterización de las piezas evaluando el comportamiento a alta temperatura y la resistencia al desgaste.** El bajo coeficiente de expansión térmica y el mantenimiento de la resistencia a alta temperatura son las propiedades que destacan al circón frente a otras cerámicas. Se propone por tanto estudiar propiedades mecánicas en función de la temperatura, hasta alcanzar valores en torno a 1400 °C para las piezas obtenidas mediante moldeo por inyección de polvos. Se plantea analizar la resistencia al desgaste tanto a temperatura ambiente como a alta temperatura.
- **Mejora de la densificación de las piezas obtenidas por moldeo por inyección.** Gran parte de este trabajo se ha centrado en el desarrollo de sistemas ligantes ecológicos para polvos de circón. Para simplificar el estudio y analizar la influencia del sistema ligante se han empleado polvos de un mismo tamaño de partícula. El estudio de la distribución del tamaño de partícula que resulta en un máximo empaquetamiento del polvo, podría producir una mejora notable del proceso PIM, ya que proporciona beneficios en la etapa de mezcla y moldeo de *feedstocks* altamente cargados de polvo, además permite reducir considerablemente la contracción de las piezas durante la sinterización, lo que favorecería el control dimensional del proceso.
- **Inyección de polvos de circón coloreados.** Los pigmentos basados en circón son muy comunes en la industria cerámica. La obtención de piezas pequeñas y complejas mediante moldeo por inyección de polvos hace que esta tecnología se emplee en la industria de la joyería y relojería de alta gama. Por lo que el estudio de la inyección de circón coloreado arrojaría resultados de alto interés tecnológico e industrial.

- **Validación del sistema ligante con otras cerámicas avanzadas.** La optimización del sistema ligante ecológico desarrollado en este trabajo se ha realizado para polvo de circón y se han probado polvos de alúmina obteniendo resultados preliminares prometedores. La optimización del *feedstock* con alúmina y con otras cerámicas avanzadas ampliamente utilizadas como la circona favorecería el procesamiento de estos materiales.

Publicaciones y Contribuciones a congresos



Publicaciones en revistas

Título	<i>Optimisation of eco-friendly binary binder system for powder injection moulding</i>
Autores	C. Abajo, J. Hidalgo, A. Jiménez-Morales, J. M. Torralba
Publicación	Powder Metallurgy Vol.57 (3): pp.196-203 (2014) doi:10.1179/1743290114Y.0000000089

Abstract

In recent years, many efforts have been made to obtain more environmentally acceptable powder injection moulding processes. In this sense, the purpose of this study is to optimise an eco-binder based on polyethylene glycol (PEG) as a water soluble component and cellulose acetate butyrate (CAB) as a natural backbone polymer derived from cellulose for powder injection moulding of zirconium silicate powders until a solvent debinding stage. Four different feedstocks have been investigated. As well as, a volume fraction of PEG and CAB 70/30 (vol.%) and a solid loading of 57.5 (vol.%) were maintained, molecular weights of polymers were combined in order to minimize distortion during binder solvent extraction. Water solvent debinding was carried out at three temperatures stepwise during 5 h. As a result, efficient removal of the PEG as well as free defects samples were obtained after solvent debinding for binder systems based on low molecular weight of PEG.

Título	<i>New processing route for ZrSiO₄ by powder injection moulding using an eco-friendly binder system</i>
Autores	C. Abajo, A. Jiménez-Morales, J. M. Torralba
Publicación	Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio Cover letter Vol.54 (3): pp. 93-100 (2015) doi:10.1016/j.bsecv.2015.05.003

Abstract

New processing route has been developed for zircon based on powder injection moulding (PIM). Raw zircon powders, obtained from mineral sands, have been processed using a new water soluble binder system composed of PEG and CAB. Water solvent debinding stage has been studied in depth. On one hand, influence of some debinding parameters (temperature, debinding rate, additives and the use of climate chamber) has been tested. On the other hand, new binder systems were tested and compared with previous studied ones. The full PIM process has been carried out. Mixing, injection moulding, solvent and thermal debinding and finally sintering, have been performed with the optimal binder system composition. Homogeneity along the process has been assessed by thermogravimetric analysis and by density measurements. After sintering, dimensional variation, density and fracture surface obtained after flexural strength test, have been analysed. A competitive flexural strength has been achieved for injected zircon samples.

Contribuciones a congresos

Congreso	EUROMAT 2013: European Congress and Exhibition on Advanced Materials and Processes.
Fecha y lugar	Septiembre 2013, Sevilla (España)
Título	<i>Optimization of eco-friendly binary binder system for powder injection moulding</i>
Autores	C. Abajo , J. Hidalgo, A. Jiménez-Morales, J. M. Torralba
Participación	Oral

Abstract

Binder system and debinding are the two most important keys for successful powder injection molding process. Two step debinding (solvent and thermal) has been widely accepted in the industry due to the time reduction of the process. Many efforts have been made in order to obtain more environmentally acceptable process, which comprises the use of natural derived polymers or a water-solvent debinding stage. Water-soluble binders have been reported with good results; however, the majority of studies have used polyolefins as backbone components. The purpose of this study is to develop a versatile eco-binder composition for metal and/or ceramic powders, based on polyethylene glycol (PEG) as a water soluble component and cellulose acetate butyrate (CAB) as a backbone natural polymer derived from cellulose. As reported in the literature, binder extraction can lead to defects appearance, therefore, this work aims to minimize distortion through the combination of PEG and CAB with different molecular weights. The volume fraction of PEG and CAB in the binder is maintained 70/30 %, only the molecular weights are changed: PEG (20K, 10K, 4K and 1.5K) and CAB (20k and 30K). In all cases, solid loading is fixed at 57.5 vol.%. Mixing and injection stages are optimized and rectangular bars are obtained with competitive green strength. Water solvent debinding step have been in-depth studied, and up to 80 (wt %) weight loss of PEG is achieved within 5 hours. Channels created through the time are studied by scanning electron microscopy (SEM). Feedstocks are characterized with rheological behavior, simultaneous thermal analysis (STA) and SEM. As a result, efficient removal of the binder as well as samples with minimized defects are obtained after debinding, which definitely brings about benefits during sintering.

Congreso	EuroPM 2013: Congress & Exhibition
Fecha y lugar	Septiembre 2013, Göteborg (Suecia)
Título	<i>Feedstock development based on eco-friendly binder system for powder injection moulding</i>
Autores	C. Abajo , J. Hidalgo, A. Jiménez-Morales, J. M. Torralba
Participación	Oral
Proceedings	ISBN 978-1-899072-40-8

Abstract

In recent years, many efforts have been made to obtain more environmentally acceptable powder injection molding processes. Therefore, the purpose of this study is to optimize an eco-binder based on polyethylene glycol (PEG) as a water soluble component and cellulose acetate butyrate (CAB) as a backbone natural polymer derived from cellulose for ceramic injection moulding. Four different binders system have been investigated. As long as the volume fraction of PEG and CAB 70/30 (vol.%) and solid loading at 57.5 (vol.%) are maintained, their molecular weights are varied in order to minimize distortion during binder extraction. The feedstock characterization study shows competitive properties for this process. As a result, efficient removal of the binder as well as samples with minimized defects are obtained after solvent debinding that has been in-depth studied since it is one of the most critical stages.

Congreso	Congreso Nacional de Materiales
Fecha y lugar	Junio 2014, Barcelona (España)
Título	<i>Optimización de feedstocks ecológicos basados en circón para moldeo por inyección (CIM)</i>
Autores	C. Abajo , A. Jiménez-Morales, J. M. Torralba
Participación	Oral

Resumen

El silicato de circonio ZrSiO_4 (circón) es uno de los materiales más abundantes en la corteza terrestre. Posee excelentes propiedades termo-físicas, estables en un amplio rango de temperaturas, por lo que básicamente se emplea como material refractario. Nuevas técnicas de procesamiento podrían salvar las limitaciones de procesamiento de materiales cerámicos ampliando su campo de aplicación. El moldeo por inyección de polvos, es una técnica novedosa que permite obtener piezas pequeñas con forma compleja, gran precisión y altas prestaciones de manera competitiva y económica para un gran volumen de producción. El CIM (ceramic injection moulding) consta de cuatro etapas básicas: mezcla (polvo y sistema ligante para la obtención del feedstock), inyección, eliminación del sistema ligante y sinterización. Para obtener buenos resultados en el proceso es fundamental partir de una mezcla homogénea y una carga óptima de polvo. Se han estudiado multitud de métodos para la optimización de la carga, sin embargo todos ellos están basados en polvos esféricos. El objetivo de este estudio es probar la fiabilidad de estos métodos para polvos micrométricos con morfología angular. Se ha desarrollado

un sistema ligante ecológico compuesto por poli-etilenglicol (polímero soluble en agua), acetato butirato de celulosa (polímero natural, derivado de la celulosa) para el moldeo por inyección de polvos de circón. La optimización de la carga se ha llevado a cabo mediante numerosos métodos: reología de torque, medidas de densidad, reología capilar, método de absorción en aceite, estudio de la variación dimensional, distorsión y propiedades mecánicas tras la etapa de sinterización. Los resultados obtenidos plantean la reconsideración de la versatilidad de los métodos convencionales y la precaución a la hora de seleccionar el método adecuado ya que el sistema ligante y las propiedades morfológicas de las partículas tienen gran influencia en los resultados obtenidos.

Congreso	JJI2014 ICV-CSIC Jornadas de Jóvenes Investigadores Instituto de cerámica y vidrio
Fecha y lugar	Junio 2014, Madrid (España)
Título	<i>Desarrollo de sistemas ligantes ecológicos para moldeo por inyección de polvos de circón</i>
Autores	<u>C. Abajo</u> , A. Jiménez-Morales, J. M. Torralba
Participación	Oral – (Premio JJI 2014 - artículo destacado en el BSECV)

Resumen

El moldeo por inyección de polvos consta principalmente de cuatro etapas: mezcla de polvo y ligante (feedstock), inyección, eliminación del sistema ligante (debinding) y sinterización. En los últimos años se están haciendo grandes esfuerzos para desarrollar procesos de inyección de polvo más aceptables medioambientalmente. El diseño del sistema ligante y su eliminación, son la clave del éxito del proceso.

En este estudio se optimiza un nuevo sistema ligante basado en polietilenglicol (PEG) y acetato butirato de celulosa (CAB). El debinding se lleva a cabo en dos etapas; eliminación por disolución seguida de una eliminación térmica, consiguiendo ciclos más cortos de debinding y disminuyendo el riesgo de aparición de defectos. El PEG es un polímero soluble en agua, por lo que se evita el uso de disolventes normalmente dañinos para la salud y el CAB es un derivado de la celulosa que se elimina térmicamente, por lo que se podría considerar un balance cero de CO₂ en la atmósfera tras su degradación.

Se optimiza el proceso hasta el debinding en agua para cuatro composiciones de sistemas ligantes, basadas en la combinación de alto/bajo peso molecular (PM) de PEG y CAB, para una misma carga en polvo (57.5vol.%). Se estudia homogeneidad del producto mediante reometría de torque, picnómetro de He y análisis de la superficie de fractura con SEM. Se analiza la reología del feedstock con un reómetro capilar a diferentes temperaturas y velocidades de cizalla. Se ensayan a flexión de las piezas inyectadas, por último se estudia en detalle el debinding en agua en función del tiempo y a distintas temperaturas. Se obtienen excelentes resultados en los feedstocks basados en bajo PM de PEG, sin embargo cuando se usa alto PM de PEG las piezas presentan defectos tras el debinding.

Congreso	EuroPM 2014: Congress & Exhibition
Fecha y lugar	Septiembre 2014, Salzburgo (Austria)
Título	<i>Solid Loading Optimisation of Extremely Irregular Particles</i>
Autores	C. Abajo, A. Jiménez-Morales, J. M. Torralba
Participación	Póster
Proceedings	ISBN 978-1-899072-45-3

Abstract

The key to success in powder injection moulding is starting the process with a high quality and optimized feedstock composition. Homogeneity and an optimal solid loading are critical to achieve the best properties after moulding, debinding and sintering stages. Several methods have been developed to determine the optimal solid loading of the feedstocks. However, most of them are based on spherical powders. The purpose of this study is to confirm conventional methodologies using extremely irregular powders. An eco-friendly feedstock based on polyethylene glycol, cellulose acetate butyrate and zircon powder has been developed. Solid loading has been optimized by numerous methods: torque rheometry, density measurements, capillary rheometry, oil absorption method, study of dimensional changes, measured distortion and mechanical properties after sintering. Obtained results come to reconsider the versatility of conventional methods and the caution to select the correct one since powder and binder features have a great influence in feedstock behaviour.

Congreso	International Conference of the Serbian ceramic Society
Fecha y lugar	Septiembre 2014, Belgrado (Serbia)
Título	<i>Development of Zircon by Powder Injection Moulding</i>
Autores	J.M. Torralba, C. Abajo, J. Hidalgo, A. Jiménez-Morales
Participación	Oral – invited talk

Abstract

Powder Injection Moulding is a technology that allows obtaining high precision components of metals and ceramics. For PIM technology a powder with suitable characteristics must be used and usually ceramic powders not always can assure it. In the case of Zircon, the available powders are far from the optimal characteristics for a PIM feedstock. On the other hand, in recent years, many efforts have been made to obtain more environmentally acceptable powder injection molding processes. Therefore, this study has two different objectives. The first one is to develop a versatile eco-binder composition for metal and/or ceramic powders, based on polyethylene glycol (PEG) as a water soluble component and cellulose acetate butyrate (CAB) as a backbone natural polymer derived from cellulose. That means, to develop an eco-friendly feedstock system. The second one is to develop the above mentioned feedstock for a material (Zircon) with an extremely irregular powder, far from the optimal conditions of PIM technology. The character innovative of this investigation lies in the optimization of environmentally acceptable powder injection molding process. In particular, versatile binder system design by natural polymers and water solvent debinding stage for ceramics (the particular case of Zircon).

Congreso	AMPT2014-Advances in Materials & Processing Technologies
Fecha y lugar	Noviembre 2014, Dubai (Emiratos Árabes Unidos)
Título	<i>Powder Injection Moulding: a reliable way of processing of small parts of complex shapes</i>
Autores	J.M. Torralba, J.Hidalgo, C. Abajo, A.Páez, A.Jiménez-Morales
Participación	Oral – Keynote

Abstract

Powder injection moulding (PIM), Metal injection moulding (MIM) when is limited to metals, is a manufacturing route of parts with the final shape desired. This process combines the high capability to produce complex shapes of the polymers injection moulding, with the advantages of a powder route to process metallic, ceramic or composites materials. The process has some limitations that came from the different technological steps involve in the production of the part (feedstock production, injection, debinding and sintering). The feedstock used is produce by mixing and combining a polymeric system (which acts as a binder) composed by different kinds of polymers with different functions and metallic and/or ceramic powders. This mix of materials so dissimilar produces some constraints in terms of the desired properties both in the binder and the metallic or ceramic load. Injection, the second step in the production cycle has some specific problems too. After the part is injected, the polymers used an vehicle for the injection process should be debounded, including in the processing route more difficulties. And, finally, when the part has been debounded, should be sintered in controlled conditions (temperature, time, atmosphere). All of these different steps in the production of the part can be industrially controlled, being the PIM process a real alternative to produce complex parts in a high rate production method that can compete with many other processing methods to produce materials. In this work we will go through the different steps of this manufacturing process making special emphasis in the solutions provided by the Powder Technology Group (GTP) of the University Carlos III of Madrid in some of the steps of the process and using different kind of materials. In the paper, recent trends in the PIM field will be treated as well.

Congreso	ECERS 2015 – International Conference of the European Ceramic Society
Fecha y lugar	Junio 2015, Toledo (España)
Título	<i>Sintering study of raw zirconium silicate processed by Powder Injection Moulding by means of a new eco-friendly binder system</i>
Autores	<u>C.Abajo</u> , A.Jiménez-Morales, J.M.Torralba, V.G.Rocha, E. Sáiz
Participación	Oral

Abstract

Pure zirconium silicate, commonly known as zircon, has excellent and stable thermo-physical properties in a wide range of temperatures. Its very low and uniform thermal expansion coefficient and low thermal conductivity lead to an outstanding thermal shock resistances. Its mechanical properties, especially at high temperatures, are also remarkable. Zircon also exhibits excellent chemical stability, with no structural transformation until its dissociation at about 1450-1700°C. These properties make able zircon to be used as a refractory material. Nowadays, the main application of zircon is as an additive in the ceramic industry without taking advantage of most of its properties.

There is an increasing interest in developing new advanced processing techniques that allow using zircon as a structural material under extreme environments, with sudden temperature changes and aggressive chemical environments. These techniques could spread out the applications of the most abundant mineral in the Earth (zircon). Among these techniques, ceramic injection moulding (CIM) is a near net-shape manufacturing technology able to produce complex shapes by injection moulding of a mixture of ceramic powders and polymers. It enables the fabrication of extremely complicated ceramic pieces with high precision. The CIM process involves four steps: mixing, injection moulding, debinding and sintering.

In this work we study the final stage of the CIM process (sintering) of injected samples of molturated zircon mineral sand. We use a new eco-friendly binder composition. This binder is based on two components in order to perform two-step debinding which brings about shortening debinding cycles. On one hand, a water soluble polymer (polyethylene glycol) and on the other hand a natural back-bone polymer instead of polyolefin base systems (cellulose acetate butyrate).

Sintering was optimized by using scanning electron microscopy (SEM) and dilatometry. A set of different temperatures (1400°C -1500°C -1550°C) and times (1h-2h-8h) were tested. The study of the density and grain size of the samples allows determining the optimal parameters for this stage. We used X-ray diffraction (XRD) to analyze the dissociation of zircon to alumina and silica. Mechanical tests (fracture toughness, hardness and flexural strength) were performed on sintered bars obtained at the optimal conditions.

In summary, mineral sand of zirconium silicate has been processed by using ceramic injection moulding and a new eco-friendly binder. We have also optimized the sintering conditions to obtain pure zircon materials with promising properties as a structural material.

Congreso	ECERS 2015 – International Conference of the European Ceramic Society
Fecha y lugar	Junio 2015, Toledo (España)
Título	<i>Eco-friendly binder system development for powder injection moulding of Zirconium Silicate. A comparison with a commercial one</i>
Autores	<u>C.Abajo</u> , A.Jiménez-Morales, J.M. Torralba, J. Abel, T. Moritz
Participación	Póster

Abstract

Zirconium silicate (Zircon) is the most abundant mineral in the Earth. It has excellent and stable thermo-physical properties in a wide range of temperatures. It also exhibits outstanding thermal shock resistances and excellent chemical stability with no structural transformation until its dissociation at about 1450-1700°C depending on its impurities.

Zircon is commonly used as a refractory material, although nowadays its main application is as an additive in the ceramic industry without taking the advantage of all of its properties. There is an increasing interest in developing new advanced processing techniques that allow using zircon as a structural material under extreme environments, especially in applications where there is a sudden temperature changes and aggressive chemical environments. Among these techniques, ceramic injection moulding (CIM) is net-shape manufacturing technology where the high capability to produce complex shapes of the polymers injection moulding is combined with the advantages of a powder route to process high precision ceramic parts. PIM process involves four main stages: mixing, where ceramic powders are mixed with a binder to obtain the feedstock, injection moulding, debinding and sintering.

The key to success in powder injection moulding is start the process with a high quality and optimized feedstock composition. Binder system design and feedstock homogeneity become crucial for the success of the process. Among the debinding methods, two-step debinding (solvent followed by thermal) brings about shortening debinding times and a higher part quality. However, solvents are often flammable, toxic, carcinogenic and not environmentally acceptable. Development of new binders has always been at the most interest of researches, especially of environmentally acceptable binder systems.

In this study, an eco-friendly binder composition for powder injection moulding of raw zircon is developed and its comparison with a water soluble commercial binder system Licomont®. This binder is based on polyethylene glycol (PEG), as a water soluble polymer and cellulose acetate butyrate (CAB) a natural backbone polymer, as a potential alternative to polyolefin binder systems. The volume percentage of water soluble polymer is 70vol.% of the binder system, a higher value than normally used in water soluble binders.

Different molecular weights of PEG were combined to study its influence along the process. The optimal solid loading has been determined by torque and capillary rheometry, tests were carried out for solid loadings between 56-62vol.%. Feedstocks with 60vol.% of zircon have been compound by a shear roll compactor, a compounding technique where higher shear stresses break the agglomerates leading to obtain a more homogeneous feedstock. Injection parameters have been optimized at high pressure for four different shapes and injected samples were analysed by X-ray radiography. Finally, complete PIM process was carried out.

An homogeneous feedstock with high solid loading (60vol.%), pseudo plastic behaviour and free defect parts were obtained by means of a specific combination of molecular weights of PEG. Since, on one hand, the use of too high molecular weight polymers, although it lead to a pseudo plastic behaviour, samples showed defects during water solvent debinding. And on the other hand, the use of too low molecular weight polymers bring about powder-binder separation which was observed by x-ray radiography and a non acceptable rheology for high pressure injection. Relative density and flexural strength obtained results were quite similar to the obtained using the commercial binder system.

Congreso	Congreso Nacional de Pulvimetalurgia
Fecha y lugar	Julio 2015, Girona (España)
Título	<i>Nuevo procesamiento del circón ($ZrSiO_4$) basado en moldeo por inyección de polvos con un ligante ecológico</i>
Autores	C. Abajo , A. Jiménez-Morales, J. M. Torralba
Participación	Póster – (Premio al Mejor Póster del Congreso)
Proceedings	ISBN:978-84-606-9427-4

Resumen

El circón es uno de los elementos más abundantes en la corteza terrestre. Posee unas excelentes propiedades termo-físicas, estables en un amplio rango de temperaturas; tiene gran estabilidad química y remarcables propiedades mecánicas a alta temperatura. Sin embargo, se usa principalmente como aditivo en la industria cerámica o como refractario, sin aprovechar el gran potencial de todas sus propiedades. Nuevas técnicas de procesamiento podrían ampliar su campo de aplicación, sobretodo en aplicaciones donde exista un cambio brusco de temperatura. El moldeo por inyección de polvos es una técnica de conformado mediante la cual se obtienen piezas pequeñas, complejas y con estrechas tolerancias, a bajo coste para grandes volúmenes de producción. Esta técnica consta de cuatro etapas: mezcla (polvo y ligante), inyección, eliminación del ligante y sinterización. Normalmente, los ligantes son polímeros derivados de las poliolefinas que necesitan disolventes tóxicos para su eliminación. En este trabajo se desarrolla un sistema ligante basado en polietilenglicol (soluble en agua) y acetato butirato de celulosa (derivado natural de la celulosa). Se ha ajustado su composición para tener un producto homogéneo y con reología adecuada para la inyección. Se han obtenido piezas sin defectos tras la eliminación del polímero y propiedades competitivas tras la sinterización.

